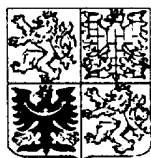


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **431-93**

(22) Přihlášeno: **25. 09. 91**

(30) Právo přednosti:
28. 09. 90 US 90/590613
06. 09. 91 US 91/756008

(40) Zveřejněno: **13. 04. 94**
(Věstník č. 4/94)

(47) Uděleno: **06. 04. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US91/07025**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 92/06162**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 11 D 3/00

C 11 D 1/65

C 11 D 1/52

C 11 D 3/32

(73) Majitel patentu:

The Procter and Gamble Company,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce vynálezu:

Murch Bruce Prentiss, Cincinnati, OH, US;
Morrall Stephen William, Guilford, IN, US;
Mao Mark Hsiang-Kuen, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

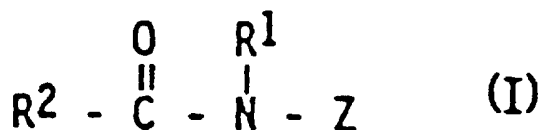
Švorčík Otakar JUDr. advokát, Žitná 25,
Praha 1, 11505;

(54) Název vynálezu:

**Čisticí prostředek obsahující alkylsulfát a
polyhydroxyamid mastné kyseliny**

(57) Anotace:

Alkylsulfátový prací prostředek, kapalný nebo pevný s omezeným pěněním, obsahující hmotnostně, vztaženo na prostředek jako celek, a) 3 až 50 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I, kde znamená R¹ atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo směs těchto skupin, R² uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku, Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s 5 až 7 atomy uhlíku a s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, vázanými přímo na řetězec, nebo její alkoxylovaný derivát, b) 3 až 50 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla, voleného ze souboru, zahrnujícího povrchově aktivní činidlo alkylbenzensulfonátové, alkylestersulfonátové, alkylethoxylátové, alkylpolyglykosidové, parafinsulfonátové a alkylfenolalkoxylátové a jejich směsi, c) 0,01 až 5 % činidla potlačujícího pění ze souboru, zahrnujícího činidlo silikonové, uhlovodíkové s 12 až 70 atomy uhlíku a monostearylfosfátové a jejich směsi, d) 5 až 50 % detergentního builderu, za hmotnostního poměru složky (a) : (b) 1 : 6 až 6 : 1, je vhodný pro praní prádla a mytí nádobí.



Čisticí prostředek, obsahující alkylsulfát a polyhydroxyamid mastné kyselinyOblast techniky

5

Vynález se týká pracích a čisticích prostředků, obsahujících alkylsulfátové povrchově aktivní činidlo. Především se vynález týká pracích prostředků, obsahujících směsi alkylsulfátu a určitého polyhydroxyamidu mastné kyseliny, jakožto povrchově aktivní činidla.

10

Schopnost pracích prostředků vykazovat dobré čisticí působení se zřetelem na nejrůznější typy špíny a skvrny na nejrůznějších textiliích, které mohou tvořit obsah pračky, má značný význam při hodnocení takových čisticích prostředků. Směsi lineárních alkylbenzensulfonátových („LAS“) a alkylsulfátových („AS“) povrchově aktivních prostředků se používají v granulovaných čisticích prostředcích s velkou účinností pro celkovou čisticí schopnost jak ve studené, tak v horké prací lázni. Povrchově aktivní LAS se používají častěji pro své vynikající čisticí schopnosti se zřetelem na mastné a olejové skvrny. Směsi LAS a AS jsou žádoucí, jelikož spojují vynikající čisticí charakteristiky LAS se zřetelem na tuky a oleje (spolu s dobrým čisticím působením na špínu a skvrny obecně) s vynikající schopností AS odstraňovat částicovou špínu. Zatímco AS povrchově aktivní činidla se snadno odvozují od obnovujících se rostlinných zdrojů, je žádoucí vyvinout čisticí sloučeninu, která by byla srovnatelná nebo která by vykazovala lepší čisticí charakteristiky, přičemž by byly LAS buď částečně nebo plně nahrazeny povrchově aktivním činidlem, které by se snadno připravovalo z rostlinných obnovujících se neropných surovin.

15

20

25

Je také žádoucí včleňovat určitá AS povrchově aktivní činidla do kapalných čisticích prostředků pro vysoké nároky („heavy duty“) k podpoře jejich celkově dobré čisticí schopnosti, zvláště se zřetelem na jejich vynikající schopnost odstraňovat částicovou špínu. Zatím co se alkylsulfáty s kratším řetězcem snadno včleňují do čisticích prostředků pro nízké nároky („light duty“), očekávají pracovníci v oboru potíže při včleňování alkylsulfátových povrchově aktivních činidel se 14 a s vyšším počtem atomů uhlíku do kapalných čisticích prostředků. Tato povrchově aktivní činidla s delším řetězcem jsou obecně výhodná pro prací prostředky a pro jiná použití při čištění textilií.

30

35

Kromě toho v případě granulovaných čisticích prostředků by bylo žádoucí podpořit jejich rozpustnost a rozpouštění alkylsulfátových povrchově aktivních činidel ve vodných roztocích, zvláště v případě takových alkylsulfátů se 14 a více atomy uhlíku.

40

Vynález se týká čisticího prostředku, který obsahuje alkylsulfáty, vykazuje sníženou koncentraci nebo eliminaci LAS za současné vynikající celkové čisticí účinnosti včetně se zřetelem na mastné a olejové skvrny. Vynález se týká čisticích prostředků, které mohou být v granulované formě a dále čisticích prostředků, které mohou být v tekuté formě a obsahují alkylsulfátová povrchově aktivní činidla se 14 a více atomy uhlíku. Včlenění takových polyhydroxyamidů mastné kyseliny do granulovaných čisticích prostředků může zvýšit jejich rozpustnost a rozpustnost alkylsulfátových povrchově aktivních činidel ve vodných roztocích.

45

50

Vynález se dále týká nových detergentních částic pro alkylsulfátová povrchově aktivní činidla a polyhydroxyamidy mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní činidla v granulované formě, přičemž detergentní částice obsahují směs dvou povrchově aktivních činidel a třetí složku pro podporu rozpouštění ve vodném roztoku. Tyto detergentní částice jsou výhodné tím, že zlepšují uvolňování polyhydroxyamidu mastné kyseliny do granulovaných čisticích prostředků v nelepivé formě bez nutnosti používat podstatná množství inertních a tudíž drahých a neúčinných složek. Zpravidla mají polyhydroxyamidy mastné kyseliny lepivý a přilnavý charakter, který je nežádoucí pro granulované prostředky. Částice pole vynálezu mohou vykazovat zlepšené charakteristiky rozpouštění ve vodných roztocích, zvláště v automatických pračkách.

Dosavadní stav techniky

Ve známém stavu techniky jsou popsány četné polyhydroxyamidy mastných kyselin.

5

N-acyl, N-methylglukamidy například popsali J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin a P. L. Finn v „The Thermotropic Liquid-Crystalline Properties of Some Straight Chain Carbohydrate Amphiphiles“ (Termotropní kapalino-křystalické vlastnosti některých uhlohydrátových amfifilů s přímým řetězcem), Liquid Crystals, 1988, svazek 3, číslo 11, str. 1569 až 1581, a A. Muller-Fahnow, V. Zabel, M. Steifa a R. Hilgenfeld v „Molecular and Crystal Structure of a Nonionic Detergent: Nonanoyl-N-methylglucamide“ (Molekulární a krystalová struktura neiontových čisticích prostředků: Nonanoyl-N-methylglukamid), J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, str. 1573 až 1574. Použití N-alkylpolyhydroxyamidových povrchově aktivních činidel se nejnověji věnuje velká pozornost pro použití v biochemii, například při disociaci biologických membrán (například časopisový článek: J. E. K. Hildreth „N-D-Gluc-N-methyl-alkanamide Compounds, a New Class of Non-Ionic Detergents For Membrane Biochemistry“, N-D-Gluc-N-methylalkanamidové sloučeniny, nová třída neiontových detergentů pro biochemii membrán, Biochem. J. 1982, svazek 207, str. 363 až 366).

Použití N-alkylglukamidů v čisticích prostředcích je již také popsáno. Americký patentový spis číslo 2 965576 (E. R. Wilson, 20. prosince 1960) a britská přihláška vynálezu číslo 809060, zveřejněná 18. února 1959 (Thomas Hedley & Co.,m Ltd), popisují čisticí prostředky, obsahující aniontová povrchově aktivní činidla a určitá amidická povrchově aktivní činidla, která mohou obsahovat N-methylglukamid, přidávaný jakožto činidlo, podporující pění při nízké teplotě. Tyto sloučeniny obsahují N-acylovou skupinu vyšší mastné kyseliny s přímým řetězcem s 10 až 14 atomy uhlíku. Tyto prostředky mohou obsahovat také pomocné přísady, jako jsou fosfáty alkalických kovů, silikáty alkalických kovů, sulfáty a karbonáty. Obecně se také uvádí, že prostředky mohou obsahovat přídavné složky k dodání žádoucích vlastností prostředku, jako jsou například fluorescenční barviva, bělicí činidla a parfémy.

30

Americký patentový spis číslo 2 703798 (8. března 1955) (A. M. Schwartz) se týká vodných čisticích prostředků, obsahujících kondenzační reakční produkt N-alkylglukaminu a alifatického esteru mastné kyseliny. O produktu této reakce se uvádí, že je použitelný ve vodných čisticích prostředcích bez dalšího čištění. Je také známo připravovat ester kyseliny sírové acylovaného glukaminu, jak popisuje A. M. Schwartz v americkém patentovém spise číslo 2 717894 (13. září 1955).

Mezinárodní přihláška vynálezu PCT WO 83/04412, zveřejněná 22. prosince 1983 (J. Hildreth), se týká amfifilních sloučenin, obsahujících polyhydroxylalifatické skupiny, přičemž se uvádí, že jsou užitečné pro nejrůznější účely, včetně použití jakožto povrchově aktivních sloučenin v kosmetice, ve farmaceutických prostředcích, v šamponech, vodičkách, očních mastech, jako emulgátory a uvolňující činidla pro léčiva a v biochemii pro solubilizaci membrán, celých buněk nebo jiných tkáňových vzorků a pro přípravu liposomů. Jsou zahrnuty sloučeniny obecného vzorce $R'NOC(R)CH_2R''$ a $R''NOC(R)R'$, kde znamená R atom vodíku nebo organickou skupinu, R' alifatickou uhlovodíkovou skupinu s alespoň 3 atomy uhlíku a R'' zbytek aldózy.

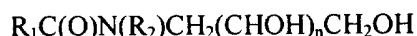
Evropská přihláška vynálezu číslo 0 285768, zveřejněná 12. října 1988 (H. Kekkenberg a kol.), se týká použití N-polyhydroxyalkylamidů mastné kyseliny jakožto zahušťovadel ve vodných čisticích systémech. Zahrnuty jsou amidy obecného vzorce $R_1C(O)N(X)R_2$, kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku (s výhodou se 7 až 17 atomy uhlíku), R_2 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku (s výhodou s 1 až 6 atomy uhlíku) nebo alkylenoxidovou skupinu, a X polyhydroxyalkylovou skupinu se 4 až 7 atomy uhlíku, například N-methylglukamid mastné kyseliny kokosového oleje. Zahušťovací vlastnosti amidů se označují

50

jako obzvláště užitečné v kapalných povrchově aktivních systémech, které obsahují parafinsulfonáty, jakkoliv vodné systémy povrchově aktivních činidel mohou obsahovat jiná aniontová povrchově aktivní činidla, jako jsou alkylarylsulfonáty, olefinové sulfonáty, soli poloesterů sulfojantarové kyseliny a ethersulfonáty mastného alkoholu a neiontová povrchově aktivní činidla, jako jsou polyglykolether mastného alkoholu, alkylfenolpolyglykolether, polyglykolester mastné kyseliny, polypropylenoxidové – polyethylenoxidové směsné polymery. Příkladně se uvádějí šamponové prostředky na bázi systému parafinsulfonát/N–methylglukamid kokosové mastné kyseliny/neiontové povrchově aktivní činidlo. Kromě zahušťovacího působení se uvádí, že N–polyhydroxyalkylamidy mastné kyseliny přispívají k lepšímu snášení prostředku pokožkou.

Americký patentový spis číslo 2 982737 (2. května 1961) (Boettner a kol.) se týká detergentních tyčinek, obsahujících močovinu, natriumlaurylsulfátové neiontové povrchově aktivní činidlo a N–alkylglukamidové neiontové povrchově aktivní činidlo, které je voleno ze souboru, zahrnujícího N–methyl, N–sorbityllauramid a N–methyl, N–sorbitylmyristamid.

Jiná glukamidová povrchově aktivní činidla jsou uvedena například v patentovém spise DT číslo 2 226872 (H. W. Eckert a kol., zveřejněno 20. prosince 1973), který se týká pracích prostředků, obsahujících jedno nebo několik povrchově aktivních činidel a solí přísad (builder) ze souboru, zahrnujícího polymerní fosfáty, sekvestrační činidla, prací alkálie, zlepšené přísadou N–acyl-polyhydroxyalkylaminu obecného vzorce



kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, R_2 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku a n 3 nebo 4. N–acylpolyhydroxyalkylamin se přidává jakožto činidlo, suspendující špínu.

Americký patentový spis číslo 3 654166 (H. W. Eckert a kol., 4. dubna 1972) popisuje čisticí prostředky, obsahující alespoň jedno povrchově aktivní činidlo ze souboru, zahrnujícího aniontová, obojetná a neiontová povrchově aktivní činidla a jakožto textilní zvláčňovací prostředek N–acyl, N–alkylpolyhydroxyalkylovou sloučeninu obecného vzorce $R_1N(Z)C(O)R_2$, kde znamená R_1 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, R_2 alkylovou skupinu se 7 až 21 atomy uhlíku a R_1 a R_2 obsahují celkem 23 až 39 atomů uhlíku, a Z polyhydroxyalkylovou skupinu, která může být obecného vzorce $-CH_2(CHOH)_mCH_2OH$, kde znamená m 3 nebo 4.

Americký patentový spis číslo 4 021539 (H. Möller a kol., 3. května 1977) se týká kosmetických prostředků pro péči o pleť, obsahujících N–polyhydroxyalkylaminy, které zahrnují sloučeniny obecného vzorce $R_1N(R)CH(CHOH)_mR_2$, kde znamená R_1 atom vodíku, nižší alkylovou skupinu, hydroxynižší alkylovou skupinu nebo aminoalkylovou skupinou, jakož také heterocyklickou aminoalkylovou skupinu, R má stejný význam jako R_1 , nemůže však znamenat atom vodíku a R_2 znamená skupinu CH_2OH nebo $COOH$.

Francouzský patentový spis číslo 1 360018 (26. dubna 1963) (Commercial Solvents Corporation) se týká roztoků formaldehydu, stabilizovaných proti polymeraci přísadou amidů obecného vzorce $RC(O)N(R^1)G$, kde znamená R skupinu karboxylové kyseliny s alespoň 7 atomy uhlíku a G glycitolovou skupinu s alespoň 5 atomy uhlíku.

Německý patentový spis číslo 1 261861 (A. Heins, 29. února 1968) se týká glukamidových derivátů, užitečných jakožto smáčedel a dispergační činidla obecného vzorce $N(R)(R_1)(R_2)$, kde znamená R cukerný zbytek glukaminu, R_1 alkylovou skupinu s 10 až 20 atomy uhlíku a R_2 acylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku.

Britský patentový spis číslo 745036 (Atlas Powder Company, zveřejněný 15. února 1956) se týká heterocyklických amidů a jejich karboxylických esterů, použitelných například jakožto

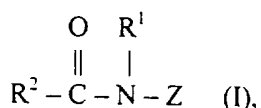
chemických meziproduktů emulgátorů, smáčedel a dispergačních činidel, detergentů a textilních zvláčňovadel. Tyto sloučeniny mají obecný vzorec $N(R)(R_1)C(O)R_2$, kde znamená R zbytek anhydriзованého hexanpentolu nebo esteru karboxylové kyseliny, R_1 monovalentní uhlovodíkovou skupinu a $-C(O)R_2$ acylovou skupinu karboxylové kyseliny s 2 až 25 atomy uhlíku.

Americký patentový spis číslo 3 312627 (D. T. Hooker, 4. dubna 1967) se týká pevných toaletních tyčinek, které jsou prakticky prosté aniontových detergentů a alkalických složek (builder) a které obsahují lithiová mýdla určitých mastných kyselin, neiontová povrchově aktivní činidla ze souboru, zahrnujícího určité propylenoxid–ethylendiamin–ethylenoxidové kondenzáty, propylenoxid–propylenglykol–ethylenoxidové kondenzáty a polymerovaný ethylenglykol a rovněž obsahují neiontovou pěnicí složku, která může obsahovat polyhydroxyamid obecného vzorce $RC(O)NR_1(R_2)$, kde $RC(O)$ obsahuje přibližně 10 až přibližně 14 atomů uhlíku a R_1 a R_2 znamená vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, přičemž tyto alkylové skupiny mají souhrnný počet atomů uhlíku 2 až přibližně 7 a celkový počet substituentů hydroxylových skupin 2 až přibližně 6. V podstatě podobný předmět vynálezu obsahuje americký patentový spis číslo 3 312 626 (D. T. Hooker, 4. dubna 1967).

Podstata vynálezu

Alkylsulfátový prací prostředek, kapalný nebo pevný s omezeným pěněním, vhodný pro praní textilií v automatických pračkách, obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, alkylsulfátové povrchově aktivního činidlo, činidlo potlačující pění a detergentní builder, spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje hmotnostně, vztaženo na prostředek jako celek,

a) 3 až 50 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2–hydroxyethylovou skupinu, 2–hydroxypropylovou skupinu nebo směs těchto skupin,

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku,

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s 5 až 7 atomy uhlíku a s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, vázanými přímo na řetězec, nebo její alkoxylovaný derivát,

b) 3 až 50 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla, voleného ze souboru, zahrnujícího povrchově aktivní činidlo alkylbenzensulfonátové, alkylestersulfonátové, alkylethoxylátové, alkylpolyglykosidové, parafínsulfonátové a alkylfenolalkoxylátové a jejich směsi,

c) 0,01 až 5 % činidla potlačujícího pění ze souboru, zahrnujícího činidlo silikonové, uhlovodíkové s 12 až 70 atomy uhlíku a monostearylfosfátové a jejich směsi,

d) 5 až 50 % detergentního builderu,

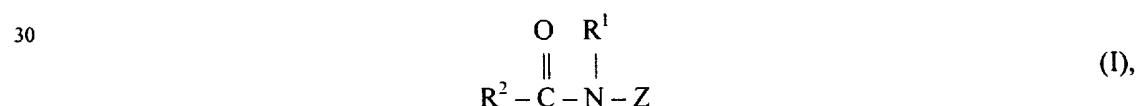
za hmotnostního poměru složky (a) : (b) 1 : 6 až 6 : 1, zvláště 1 : 4 až 3 : 1 a především 1 : 4 až 1 : 1.

Alkylsulfátová povrchově aktivní činidla jsou v oboru o sobě známa. Alkylsulfátová povrchově aktivní činidla jsou ve vodě rozpustné soli nebo kyseliny obecného vzorce ROSO_3M , kde znamená R uhlovodíkovou skupinu s 10 a více atomy uhlíku, s výhodou uhlovodíkovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku a zvláště alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 10 až 20 atomy uhlíku a především alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu se 14 až 28 atomy uhlíku, a M atom vodíku nebo kationt, například kationt alkalického kovu (jako sodíku, draslíku nebo lithia), amoniový kationt nebo substituovaný amoniový kationt (například methyলামoniový, dimethylamoniový a trimethylamoniový kationt) a kvarterní amoniové kationty, odvozené od alkylaminu, jako jsou například ethylamin, diethylamin, triethylamin a jejich směsi. Obecně jsou pro čisticí prostředky pro praní vhodné alkylové podíly se 14 a více atomy uhlíku. Zpravidla jsou pro účely praní (zvláště v automatických pračkách) výhodná alkylsulfátová povrchově aktivní činidla s alkylovým podílem se 12 až 16 a především se 14 až 16 atomy uhlíku pro nižší teploty při praní (například pod přibližně 50 °C) a s 16 až 18 atomy uhlíku pro vyšší teploty praní (například nad přibližně 50 °C).

Polyhydroxyamid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní činidlo

Čisticí prostředek podle vynálezu obsahuje hmotnostně alespoň 1 %, zpravidla hmotnostně přibližně 3 až přibližně 50 %, především hmotnostně přibližně 3 až přibližně 30 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny, jakožto povrchově aktivní činidlo, které je dále podrobněji popsáno.

Polyhydroxyamid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní složka systému podle vynálezu má obecný vzorec I



kde znamená

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs, s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku a především alkylovou skupinu s 1 atomem uhlíku (tedy methylovou skupinu,

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem se 7 až 19 atomy uhlíku, zvláště alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 9 až 17 atomy uhlíku a především alkylovou nebo alkenylovou skupinu s přímým řetězcem s 11 až 17 atomy uhlíku, nebo jejich směs,

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, přímo vázanými na řetězec, nebo její alkoxylovaný (s výhodou ethoxylovaný nebo propolylovaný) derivát.

Skupina Z je s výhodou odvozena od redukujícího cukru redukční aminační reakcí. S výhodou znamená Z glycitylovou skupinu. Jakožto vhodné redukční cukry se uvádějí glukóza, fruktóza, maltóza, laktóza, galaktóza, mannóza a xylóza. Jakožto výchozí látky se může použít vysoce dextrózního kukuřičného sirupu, vysoce fruktóзовého kukuřičného sirupu a vysoce maltóзовého kukuřičného sirupu jakožto jednotlivých shora uvedených cukrů. Kukuřičné sirupy se mohou

získat jako směs cukerných složek symbolu Z. Uvedeným výčtem se však nevylučují jiné vhodné suroviny. Skupina symbolu Z je s výhodou volena ze souboru, zahrnujícího skupinu vzorce



kde znamená n celé číslo 3 až 5 a R' atom vodíku nebo cyklický nebo alifatický monosacharid a jeho alkoxylované deriváty. Nejvýhodnějšími jsou glycityly, kde znamená n 4, zvláště vzorce



V obecném vzorci I může znamenat R¹ například skupinu N-methylovou, N-ethylovou, N-propylovou, N-isopropylovou, N-butylovou, N-2-hydroxyethylovou nebo N-2-hydroxypropylovou.

15 R²-CO-N< může znamenat například kokamid, stearamid, oleamid, lauramid, myristamid, kaprikamid, palmitamid, amid kyseliny loje.

20 Symbol Z může znamenat například skupinu 1-deoxyglucitylovou, 2-deoxyfrukcitylovou, 1-deoxymaltitylovou, 2-deoxylaktitylovou, 1-deoxygalaktitylovou, 1-deoxymanitylovou nebo 1-deoxymaltotriositylovou.

25 Tyto polyhydroxyamidy mastných kyselin se připravují o sobě známým způsobem. Obecně se připravují reakcí alkylaminu s redukujícím cukrem redukční aminační reakcí za vzniku odpovídajícího N-alkylpolyhydroxyaminu, a pak se tento N-alkylpolyhydroxyamin nechává reagovat s esterem mastné kyseliny nebo s triglyceridem v kondenzačně amidačním stupni za vzniku N-alkyl, N-polyhydroxyalkylamidu mastné kyseliny. Způsoby přípravy směsí, obsahujících polyhydroxyamidy mastné kyseliny, jsou popsány například v britské přihlášce vynálezu číslo 809060 (Thomas Nedley & Co., Ltd), zveřejněné 18. února 1959, v americkém patentovém spise číslo 2 965576 (E. R. Wilson, 20. prosince 1960), v americkém patentovém spise číslo 2 703798 (Anthony M. Schwartz, 8. března 1955) a v americkém patentovém spise číslo 1 985424 (Piggott, 25. prosince 1934).

35 Podle jednoho způsobu přípravy N-alkyl nebo N-hydroxyalkyl N-deoxyglycylamidů mastné kyseliny, kde je glycitylová složka odvozená od glukózy a N-alkylovou nebo N-hydroxyalkylovou skupinou je skupina N-methylová, N-ethylová, N-propylová, N-butylová, N-hydroxyethylová nebo N-hydroxypropylová, se produkt připravuje reakcí N-alkylglukaminu nebo N-hydroxyalkylglukaminu s esterem mastné kyseliny, voleným ze souboru, zahrnujícího methylestery mastné kyseliny, ethylestery mastné kyseliny a triglyceridy mastné kyseliny, 40 v přítomnosti katalyzátoru, voleného ze souboru, zahrnujícího trilithiumfosfát, trinatriumfosfát, trikaliumfosfát, tetranatriumpyrofosfát, pentakaliumtripolyfosfát, hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, uhličitán vápenatý, uhličitán sodný, uhličitán draselný, dinatriumtartrát, dikaliumtartrát, natriumkaliumtartrát, trinatriumcitrát, trikaliumcitrát, zásaditý natriumsilikát, zásaditý kaliumsilikát zásaditý natriumaluminiumsilikát a zásaditý kaliumaluminiumsilikát a jejich směsi. Množství katalyzátoru s výhodou odpovídá přibližně 0,5 % mol až přibližně 50 % mol, s výhodou přibližně 2,0 % mol až přibližně 10 % mol, 45 vztaženo na N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglukamin na molové bázi. Reakce se s výhodou provádí při teplotě přibližně 138 až 170 °C, zpravidla po dobu 20 až 90 minut. Pokud se použije triglyceridů v reakční směsi jakožto zdroje esteru tuku, může se reakce také s výhodou 50 provádět za použití hmotnostně přibližně 1 až přibližně 10 % činidla pro přenos fáze, vztaženo na hmotnost reakční směsi jako celku, voleného ze souboru, zahrnujícího jako povrchově aktivní činidla nasycené mastné alkoholpolyethoxyláty, alkylpolyglukosidy, lineární glykamid a jejich směsi.

S výhodou se způsob provádí tak, že

- a) predehřeje se ester mastné kyseliny na teplotu přibližně 138 až přibližně 170 °C,
- b) přidá se N-alkylglukamin nebo N-hydroxyalkylglutamin do zahřátého esteru mastné kyseliny a mísí se až do vytvoření dvoufázové směsi kapalina/kapalina,
- c) do reakční směsi se přimísí katalyzátor,
- d) reakční směs se míchá po danou dobu.

Pokud se jakožto esteru mastné kyseliny používá triglyceridu, je také výhodné přidávat hmotnostně přibližně 2 až přibližně 20 % předem připraveného N-alkyl/N-hydroxyalkyl, N-lineárního glukosylamidového produktu mastné kyseliny do reakční směsi, vztaženo na hmotnost reakčních složek, jakožto činidla přenosu fáze. Tak se reakce naočkovává a tak vzroste reakční rychlost. Podrobný popis tohoto postupu je v části příkladů provedení vynálezu.

Polyhydroxyamid „mastné kyseliny“ podle vynálezu poskytuje tu výhodu pracovníkům v oboru, že se může plně připravit z primárních přírodních odbouratelných surovin, tedy nikoliv z petrochemických surovin. Tyto suroviny jsou také málo toxické pro prostředí přírodních vodních toků.

Připomíná se, že vedle polyhydroxyamidů mastných kyselin obecného vzorce I se způsobem pro jejich výrobu také připravuje něco netěkavých vedlejších produktů, jako jsou esteramidy a cyklické polyhydroxyamidy mastné kyseliny. Koncentrace těchto vedlejších produktů se mění v závislosti na volených reakčních složkách a na podmínkách reakce. S výhodou se polyhydroxyamid mastné kyseliny, vnášený do čisticího prostředku, připravuje v takové formě směsi, obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, aby obsahoval méně než hmotnostně přibližně 10 % a s výhodou méně než přibližně 4 % cyklického polyhydroxyamidu mastné kyseliny. Shora popsáný výhodný způsob přípravy má tu přednost, že poskytuje spíše nízké množství vedlejších produktů, včetně takového cyklického amidového vedlejšího produktu.

Činidla potlačující pění

Jak shora uvedeno, mohou se do čisticích prostředků podle vynálezu vnášet činidla snižující pění nebo potlačující pění. Včlenění takových činidel, označovaných zde jakožto „činidla potlačující pění“, je žádoucí, jelikož polyhydroxyamidy mastných kyselin, použité jakožto povrchově aktivní činidla, mohou zvyšovat stabilitu pěny čisticího prostředku. Činidla potlačující pění mohou mít zvláštní význam, když čisticí prostředky obsahují poměrně vysoce pěnívé povrchově aktivní činidlo spolu s polyhydroxyamidem mastné kyseliny. Činidla potlačující pění jsou obzvláště žádoucí v případě čisticích prostředků, určených pro použití v automatických pračkách, plněných čelně. Takové pračky jsou charakterizovány bubnem pro prádlo a prací lázeň s vodorovnou osou, který se otáčí kolem této osy. Tento typ míchání může vést k vysokému pění a následkem toho ke snížení pracího působení. Použití činidel snižujících pění může mít proto zvláštní význam za praní v horké lázni a za podmínek vysoké koncentrace pracího prostředku.

Jakožto činidel potlačujících pění se může použít nejrůznějších sloučenin. Činidla, potlačující pění, jsou v oboru široce známa. Obecně jsou popsána například v publikaci Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, třetí vydání, svazek 7, str. 430 až 447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Jedna kategorie činidel, potlačujících pění, která je zvláštního významu,

zahrnuje monokarboxylové mastné kyseliny a jejich rozpustné soli. Tyto sloučeniny jsou popisovány v americkém patentovém spise číslo 2 954347 (Wayne St. John, 27, září 1960). Monokarboxylové mastné kyseliny a jejich soli pro použití jakožto přísad, snižujících pění, mají uhlovodíkový řetězec s 10 až přibližně 24 atomy uhlíku, s výhodou s 12 až 18 atomy uhlíku. Jakožto vhodné se uvádějí soli s alkalickým kovem, například sodné, draselné a lithné soli, dále amoniové soli a alkanolamoniové soli. Tyto sloučeniny jsou považovány za výhodná činidla, snižující pění.

Čistící prostředky mohou také obsahovat činidla potlačující pění nepovrchově aktivního charakteru. Taková činidla zahrnují například: vysokomolekulární uhlovodíky, jako jsou parafin, estery mastné kyseliny (například triglyceridy mastných kyselin), estery jednomocných alkoholů mastných kyselin, alifatické ketony s 18 až 40 atomy uhlíku (například stearon). Další činidla potlačující pění zahrnují N-alkylované aminotriaziny, například tri- až hexaalkylmelaminy nebo di- až tetraalkyldiaminchlorotriaziny, vytvořené jakožto produkty reakce kyanurchloridu se dvěma až třemi mol primárního nebo sekundárního aminu obsahujícího 1 až 24 atomy uhlíku, propylenoxidu a monostearylfosfátů, například monostearylalkoholfosfát ester a monostearyldialkalický kovofosfát (například s draslíkem, sodíkem nebo lithiem jakožto alkalickým kovem) a fosfát estery. Uhlovodíky, jako například parafin a halogenovaný parafin, se mohou používat v kapalně formě. Kapalně uhlovodíky mohou být kapalnými při teplotě místnosti a za tlaku okolí a mají ličí teplotu přibližně -40 až přibližně $+5$ °C a minimální teplotu varu ne nižší než přibližně 110 °C za tlaku okolí. Je také známe použití voskových uhlovodíků, s výhodou o teplotě tání pod přibližně 100 °C. Uhlovodíky představují výhodnou kategorii činidel potlačujících pění pro čistící prostředky podle vynálezu. Uhlovodíková činidla potlačující pění jsou popsána například v americkém patentovém spise číslo 4 265779 (5. května 1981, Gandolfo a kol.). Tyto uhlovodíky zahrnují alifatické, cyklické, aromatické a heterocyklické nasycené nebo nenasyčené uhlovodíky s přibližně 12 až přibližně 70 atomy uhlíku. Zde používaným výrazem „parafin“ se vždy míní v případě činidel, potlačujících pění, směsi pravých parafinů a cyklických uhlovodíků.

Další výhodnou kategorií činidel, potlačujících pění, jsou silikonová činidla, potlačující pění. Tato kategorie zahrnuje použití polyorganosiloxanových olejů, jako je například polydimethylsiloxan, disperze nebo emulze polyorganosiloxanových olejů nebo pryskyřic a směsi polyorganosiloxanu s částicemi oxidu křemičitého, přičemž je polyorganosiloxan chemicky sorbován a nanesen na oxid křemičitý. Silikonová činidla, potlačující pění, jsou v oboru dobře známa a jsou popsána například v americkém patentovém spise číslo 4 265779 (Gandolfo a kol., 5. května 1981) a v evropské přihlášce vynálezu číslo 89307851. 9, zveřejněné 7. února 1990 (Starch M. S.).

Další silikonová činidla potlačující pění jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 455839, který se týká činidel a způsobů, omezujících pění vodných roztoků, včleňováním malých množství polydimethylsiloxanových kapalin.

Směsi silikonů a silanovaného oxidu křemičitého jsou popsány například v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DOS číslo 2 124526. Silikonové odpeňovače a silikonová činidla potlačující pění v granulovaných čistících prostředcích jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 933672 (Bartolotta a kol.) a v americkém patentovém spise číslo 4 652392 (Baginski a kol., 24. března 1987).

Jakožto příkladné činidlo, potlačující pění, pro účely vynálezu se uvádí činidlo, sestávající v podstatě z následujících složek:

- i) polydimethylsiloxanová kapalina, mající viskozitu přibližně $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ až přibližně $1500 \text{ mm}^2/\text{s}$ při teplotě 25 °C,

- ii) hmotnostně přibližně 5 až přibližně 50 dílů na 100 dílů (i) silikonové pryskyřice, složené z jednotek $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ a jednotek oxidu křemičitého při hmotnostním poměru jednotek $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{1/2}$ a jednotek SiO_2 přibližně 0,6 : 1 až přibližně 1,2 : 1, a
- 5 iii) hmotnostně přibližně 1 až přibližně 20 dílů na 100 dílů složky podle odstavce (i) pevného silikagelu.

Činidla potlačující pění se používají v množství „potlačujícím pění“. „Množstvím potlačujícím pění“ se míní, že pracovník v oboru formuluje čisticí prostředek za volby množství činidla, potlačujícího pění v požadované míře. Například v případě vysoce pění povrchově aktivních činidel se používá poměrně více činidel potlačujících pění, k dosažení žádoucího omezení pění, než v případě málo pění povrchově aktivních činidel.

Prací prostředky podle vynálezu obsahují obecně hmotnostně 0 až přibližně 5 % činidel, potlačujících pění. Pokud se jako činidel, potlačujících pění, použije monokarboxylových mastných kyselin a jejich solí, jsou obsaženy obecně ve hmotnostním množství přibližně až 5 %, vztaheno na hmotnost pracího prostředku. S výhodou se používá hmotnostně přibližně 0,5 až přibližně 3 % monokarboxylátů mastných kyselin, jakožto činidel potlačujících pění. Pokud se jako činidel, potlačujících pění, použije silikonových činidel, jsou obsažena obecně ve hmotnostním množství přibližně 2,0 %, vztaheno na hmotnost pracího prostředku, jakkoliv se může použít i většího množství. Horní hranice má praktickou povahu, jelikož se předně uvažuje minimalizace nákladů a účinnost menšího množství pro účinné omezení pění. S výhodou se silikonových činidel proti pění používá ve hmotnostním množství přibližně 0,01 % až přibližně 1 % a především ve hmotnostním množství přibližně 0,25 % až přibližně 0,50 %. Jak shora uvedeno, zahrnují tato hmotnostní procenta jakýkoliv oxid křemičitý, kterého se může použít spolu s polyorganosiloxanem, jakož také jakékoliv pomocné přísady. Monostearylfosfátů se obecně používá ve hmotnostním množství přibližně 0,1 až přibližně 2 %, vztaheno na hmotnost pracího prostředku.

Uhlovodíkových činidel k potlačování pění se zpravidla používá ve hmotnostním množství přibližně 0,1 až přibližně 5,0 %, jakkoliv se může také použít většího množství.

Čisticí prostředek podle vynálezu může dále obsahovat pomocné povrchově aktivní složky, které obsahují aniontová a neiontová povrchově aktivní činidla jiná, než jsou shora uvedené alkylsulfáty a polyhydroxyamidy mastných kyselin a jiné typy povrchově aktivních činidel.

Tato pomocná povrchově aktivní činidla jsou popřípadě obsažena ve hmotnostním množství alespoň přibližně 1 %, s výhodou ve hmotnostním množství přibližně 3 až přibližně 30 %, vždy vztaheno na čisticí prostředek jako celek.

Určité případně použité typy pomocných povrchově aktivních činidel mohou přispívat k dalšímu překvapivému zlepšení čisticích charakteristik. Tato pomocná povrchově aktivní činidla zahrnují alkylethoxylované sulfáty, alkylethoxyláty a alkylestersulfonáty (zvláště methylestersulfonáty) a jejich směsi. S výhodou je hmotnostní poměr polyhydroxyamidů mastných kyselin k těmto povrchově aktivním pomocným činidlům přibližně 1 : 10 až přibližně 10 : 1, s výhodou přibližně 5 : 1 až přibližně 1 : 5 a především přibližně 1 : 4 až přibližně 4 : 1.

Bez záměru na jakékoliv omezení může být žádoucí včlenovat do čisticích prostředků podle vynálezu další povrchově aktivní činidla, jako jsou například parafinové sulfonáty, alkylbenzensulfonáty, alkylpolyglykosidy (zvláště alkylpolyglukosidy) a alkylfenolalkoxyláty.

Dále jsou tato pomocná povrchově aktivní činidla, vhodná pro čisticí prostředky podle vynálezu, podrobněji popsána.

Pomocná aniontová povrchově aktivní činidla

Alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla zahrnují lineární estery karboxylových kyselin s 8 až 20 atomy uhlíku (to je mastných kyselin), které jsou sulfonovány plynným oxidem sírovým, jak je popsáno v „The Journal of the American Oil Chemist Society“, 52 (1975), str. 323 až 329. Jakožto vhodné výchozí látky se uvádějí například přírodní tuky, jako jsou lůj a palmový a kokosový olej.

Výhodná alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla, zvláště pro účely praní, zahrnují alkylestersulfonátová povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

R^3 uhlovodíkovou skupinu s 8 až 20 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu nebo směs takových alkylových skupin,

R^4 uhlovodíkovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou skupinu nebo směs takových alkylových skupin, a

M kation, který vytváří ve vodě rozpustné alkylestersulfonátové soli.

Jakožto takové vhodné solitvorné kationty se uvádějí kovové kationty, například sodíku, draslíku a lithia a substituované nebo nesubstituované amoniové kationty, například monoethanolaminové, diethanolaminové a triethanolaminové kationty a kvarterní amoniové kationty, například kationt tetramethylamoniový a dimethylpyridiniový, a kationty, odvozené od alkanolaminů, například od monoethanolaminu, diethanolaminu a triethanolaminu. S výhodou znamená R^3 alkylovou skupinu s 10 až 16 atomy uhlíku a R^4 methylovou, ethylovou nebo isopropylovou skupinu. Obzvláště výhodnými jsou methylestersulfonáty, kde znamená R^3 alkylovou skupinu se 14 až 16 atomy uhlíku.

Další kategorií použitelných aniontových povrchově aktivních činidel jsou alkylalkoxylovaná sulfátová povrchově aktivní činidla. Takováto povrchově aktivní činidla jsou ve vodě rozpustnými solemi nebo kyselinami zpravidla obecného vzorce $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, kde znamená R nesubstituovanou alkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 10 až 24 atomy uhlíku v alkylovém podílu, zvláště alkylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 20 atomy uhlíku a především alkylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 12 až 18 atomy uhlíku. Symbol A znamená ethoxyskupinu nebo propoxyskupinu, m číslo větší než nula, zpravidla přibližně 0,5 až přibližně 6, především přibližně 0,5 až přibližně 3, a M atom vodíku nebo kationt, kterým může být například kovový kationt (například kationt sodíku, draslíku, lithia, vápníku, hořčíku) a amoniový nebo substituovaný amoniový kationt. Zde se uvažuje o alkylethoxylovaných sulfátech, jakož také o alkylpropoxylovaných sulfátech. Jakožto specifické příklady substituovaných amoniových kationtů se uvádějí methylamoniový, ethylamoniový a trimethylamoniový kationt a kvarterní amoniové kationty, jako například tetramethylamoniový, dimethylpiperidiniový kationt a kationty, odvozené od alkanolaminů, například od monoethanolaminu, diethanolaminu a triethanolaminu, a jejich směsi. Jakožto příkladná povrchově aktivní činidla se uvádějí alkylpolyethoxylát(1,0)sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu ($\text{C}_{12}\text{--C}_{18}\text{E}(1,0)\text{M}$), alkylpolyethoxylát(2,25)sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu ($\text{C}_{12}\text{--C}_{18}\text{E}(2,25)\text{M}$), alkylpolyethoxylát(3,0)sulfát s 12 až 18 atomy

uhlíku v alkylovém podílu ($C_{12}-C_{18}E(3,0)M$), a alkylpolyethoxylát(4,0)sulfát s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu ($C_{12}-C_{18}E(4,0)M$), přičemž M zpravidla znamená sodík nebo draslík.

Čistící prostředek podle vynálezu může zhrnovat také ještě jiná aniontová povrchově aktivní činidla pro detergenční účely. Tak mohou být obsaženy soli (včetně například sodných, draselných, amoniových a substituovaných amoniových solí, například monoethanolaminových, diethanolaminových a triethanolaminových solí) mýdel, lineární alkylbenzensulfonáty s 9 až 20 atomy uhlíku, primární a sekundární alkansulfonáty s 8 až 22 atomy uhlíku, olefinsulfonáty s 8 až 24 atomy uhlíku, sulfonované polykarboxylové kyseliny, připravené sulfonací pyrolyzovaného produktu citrátů kovu alkalické zeminy, jak je například popsáno v britském patentovém spise číslo 1 082 179, alkylglycerolsulfonáty, mastné acylglycerolsulfonáty, mastné oleylglycerosulfáty, alkylfenoethylenoxidethersulfáty, parafinové sulfonáty, alkylfosfáty, isethionáty, jako například acylisethionáty, N-acyltauráty, amidy mastné kyseliny methyltauridu, alkylsukcinamáty a sulfosukcináty, monoestery sulfosukcinátu (zvláště nasycené a nenasycené monoestery s 12 až 18 atomy uhlíku), diestery sulfosukcinátu (zvláště nasycené a nenasycené diestery s 6 až 12 atomy uhlíku), N-acylsarkosináty, sulfáty alkylpolysacharidů, jako například sulfáty alkylpolyglukosidu (neiontové nesulfatované sloučeniny dále popsané), rozvětvené primární alkylsulfáty a alkylpolyethoxykarboxyláty například obecného vzorce



kde znamená R alkylovou skupinu s 8 až 22 atomy uhlíku, k celé číslo 0 až 10 a M kationt, vytvářející rozpustné soli a mastné kyseliny esterifikované isethionovou kyselinou a neutralizované hydroxidem sodným. Také jsou vhodné pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, jako například kyseliny kalafuny, hydrogenované kalafuny a pryskyřičné kyseliny a hydrogenované pryskyřičné kyseliny, obsažené v tallovém oleji. Další příklady takových aniontových povrchově aktivních činidel jsou popsány v publikaci „Surface Active Agents and Detergents“ (Povrchově aktivní činidla a čisticí prostředky) (Svazek I a II, Schwartz, Perry a Berch). Nejrozumnější taková povrchově aktivní činidla jsou také popsána v americkém patentovém spise číslo 3 929 678 (Laughlin a kol. 30. prosince 1975), sloupec 23, řádek 58 až sloupec 29, řádek 23.

Pomocná neiontová povrchově aktivní činidla

Vhodná neiontová povrchově aktivní detergenční činidla jsou obecně popsána v americkém patentovém spise číslo 3 929 678 (Laughlin a kol., 30. prosince 1975), sloupec 13, řádek 14 až sloupec 16, řádek 6. Dále jsou uvedeny příkladně, avšak neomezuující třídy vhodných neiontových povrchově aktivních činidel:

1. Polyethylenoxidové, polypropylenoxidové a polybutylenoxidové kondenzáty alkylfenolů. Tyto sloučeniny zahrnují kondenzační produkty alkylfenolů, jejichž alkylový podíl obsahuje 6 až 12 atomů uhlíku v řetězci přímé nebo rozvětvené konfigurace s alkylenexidem. Podle výhodného provedení je ethylenoxid obsažen v množství přibližně 5 až přibližně 25 mol ethylenoxidu na mol alkylfenolu. Obchodně dostupné neiontové povrchově aktivní látky tohoto typu jsou například IgepalTM CO-630 společnosti GAF Corporation a TritonTM X-45, X-114, X-100 a X-102, všechno produkty společnosti Rohm & Haas Company. Shora uvedené sloučeniny se mohou označovat jakožto alkylfenolalkoxyláty, například alkylfenoethoxyláty.

2. Kondenzační produkty alifatických alkoholů s přibližně 1 až 25 mol ethylenoxidu. Alkylový řetězec alifatického alkoholu může být buď přímý nebo rozvětvený, primární nebo sekundární a obecně obsahuje 8 až 22 atomů uhlíku. Obzvláště výhodnými jsou kondenzační produkty alkoholu s alkylovými skupinami s přibližně 10 až přibližně 20 atomy uhlíku

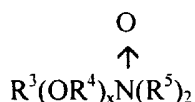
s přibližně 2 až přibližně 10 mol ethylenoxidu na mol alkoholu. Jakožto příklady obchodně dostupných neiontových povrchově aktivních činidel tohoto typu se uvádějí TergitolTM 15-S-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 11 až 15 atomy uhlíku s 9 mol ethylenoxidu), TergitolTM 24-L-NMW (kondenzační produkt primárního alkoholu s 12 až 14 atomy uhlíku s 6 mol ethylenoxidu a s úzkým rozdělením molekulové hmotnosti), přičemž v obou případech jde o produkty společnosti Union Carbide Corporation; NeodolTM 45-9 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku s 9 mol ethylenoxidu), NeodolTM 23-6.5 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 12 až 13 atomy uhlíku se 6,5 mol ethylenoxidu) NeodolTM 45-7 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku se 7 mol ethylenoxidu), NeodolTM 45-4 (kondenzační produkt lineárního alkoholu s 14 až 15 atomy uhlíku se 4 mol ethylenoxidu) vždy společnosti Shell Chemical Company, a KyroTM EOB (kondenzační produkt alkoholu s 13 až 15 atomy uhlíku s 9 mol ethylenoxidu) společnosti Procter & Gamble Company. Tato uvedená povrchově aktivní činidla se mohou označovat jakožto alkylethoxyláty.

3. Kondenzační produkty ethylenoxidu a hydrofobní báze, vytvořené kondenzací propylenoxidu s propylenglykolem. Hydrofobní podíl těchto sloučenin má s výhodou molekulovou hmotnost přibližně 1500 až 1800 a vykazuje nerozpustnost ve vodě. Přidání polyoxyethylenového podílu do této hydrofobní části vede k nárůstu rozpustnosti ve vodě molekuly jako celku a ke kapalnému charakteru produktu až do bodu, kdy polyoxyethylenový obsah je přibližně hmotnostně 50 % se zřetelem na celkovou hmotnost kondenzačního produktu, což odpovídá kondenzaci až přibližně 40 mol ethylenoxidu. Jakožto příklady sloučenin tohoto typu se uvádějí určité obchodně dostupné povrchově aktivní látky PluronicTM společnosti BASF.

4. Kondenzační produkty ethylenoxidu a produktu, vytvořeného reakcí propylenoxidu a ethylendiaminu. Hydrofobní podíl tohoto produktu sestává z reakčního produktu ethylendiaminu a nadbytku propylenoxidu a má obecně molekulovou hmotnost přibližně 2500 až přibližně 3000. Tento hydrofobní podíl se kondenzuje s ethylenoxidem do takové míry, aby kondenzační produkt obsahoval hmotnostně přibližně 40 až přibližně 80 % polyoxyethylenu a měl molekulovou hmotnost přibližně 5000 až přibližně 11000. Jakožto příklady tohoto typu neiontových povrchově aktivních činidel se uvádějí obchodně dostupné sloučeniny TetronicTM společnosti BASF.

5. Semipolární neiontová povrchově aktivní činidla zvláštní kategorie neiontových povrchově aktivních činidel, které zahrnují ve vodě rozpustné aminoxidy, obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a se dvěma podíly speciálně volenými ze souboru, zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny, obsahující vždy 1 až 3 atomy uhlíku; ve vodě rozpustné fosfinoxidy, obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a dva podíly ze souboru, zahrnujícího alkylové skupiny a hydroxyalkylové skupiny vždy s 1 až 3 atomy uhlíku; a ve vodě rozpustné sulfoxidy, obsahující alkylový podíl s 10 až 18 atomy uhlíku a podíl, vybraný ze souboru, zahrnujícího alkylové a hydroxyalkylové podíly s 1 až 3 atomy uhlíku.

Semipolární neiontová detergentní povrchově aktivní činidla zahrnují aminoxidová povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

R^3 alkylovou, hydroxyalkylovou nebo alkylfenylovou skupinu nebo jejich směsí s 8 až 22 atomy uhlíku,

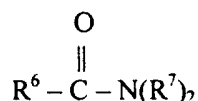
- R^4 alkylenovou nebo hydroxyalkylenovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku nebo jejich směsí,
 x 0 až 3, a
- 5 R^5 vždy alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku nebo polyethylenoxidovou skupinu s přibližně 1 až 3 ethylenoxidovými skupinami, přičemž skupiny symbolu R^5 mohou být navzájem vázány například prostřednictvím atomu kyslíku nebo dusíku za vytvoření kruhové struktury.
- 10 Tato aminoxidová povrchově aktivní činidla zvláště zahrnují alkyldimethylaminoxidy s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu a alkoxyethyldihydroethylaminoxidy s 8 až 12 atomy uhlíku v alkoxy podílu.
- 15 6. Alkylpolysacharidy, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 565647 (Llenado, 21. ledna 1986), mají hydrofobní skupinu, obsahující přibližně 6 až přibližně 30 atomů uhlíku, s výhodou přibližně 10 až přibližně 16 atomů uhlíku a polysacharid, například polyalykosid jakožto hydrofilní skupinu, obsahující 1,3 až přibližně 10, s výhodou přibližně 1,3 až přibližně 3 a především přibližně 1,3 až přibližně 2,7 sacharidových jednotek. Může se použít jakéhokoliv redukujícího sacharidu, obsahujícího 5 nebo 6 atomů uhlíku, například glukózy, galaktózy, a
- 20 galaktosylové podíly se mohou nahradit glykosylovými podíly. (Případná hydrofobní skupina je vázána v poloze 2, 3, 4, atd. a tudíž poskytuje glukózu nebo galaktózu oproti glukosidu nebo galaktosidu.) Intersacharidové vazby mohou být například mezi polohou přídavných sacharidových jednotek a polohami 2, 3, 4 a/nebo 6 předchozích sacharidových jednotek.
- 25 Popřípadě, což je však méně žádoucí, může polyalkylenoxidový řetězec vázat hydrofobní podíl a polysacharidový podíl. Výhodným alkylenoxidem je ethylenoxid. Jakožto typické hydrofobní skupiny se uvádějí alkylové skupiny buď nasycené nebo nenasycené, rozvětvené nebo nerozvětvené, obsahující 8 až 18 atomů uhlíku, s výhodou 10 až 16 atomů uhlíku. S výhodou je alkylovou skupinou nasycená alkylová skupina s přímým řetězcem. Alkylová skupina může
- 30 obsahovat až 3 hydroxylové skupiny a/nebo polyalkylenoxidový řetězec může obsahovat až 10 alkylenoxidových podílů, s výhodou nejvýše 5 alkylenoxidových podílů. Jakožto vhodné alkylové polysacharidy se uvádějí oktyl, nonyldecyl, undecyldodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, a oktadecyl di-, tri-, tetra-, penta- a hexaglukosidy, galaktosidy, laktosidy, glukózy, fruktosidy, fruktózy a/nebo galaktózy. Jakožto vhodné směsi se
- 35 uvádějí kokosové alkyl, di-, tri-, tetra, a pentaglukosidy a lojové alkyl tetra-, penta- a hexaglukosidy.

Výhodné alkylpolyglykosidy mají obecný vzorec



- kde znamená R^2 alkylovou, alkylfenylovou, hydroxyalkylovou, hydroxyalkylfenylovou skupinu a jejich směsí, přičemž alkylový podíl obsahuje 10 až 18 atomů uhlíku, s výhodou 12 až 14 atomů uhlíku, n je 2 nebo 3, s výhodou 2, t je 0 až přibližně 10, s výhodou 0 a x je přibližně 1,3 až přibližně 10, s výhodou přibližně 1,3 až přibližně 3 a především přibližně 1,3 až přibližně 2,7.
- 45 Glykosyl je s výhodou odvozen od glukózy. Pro přípravu těchto sloučenin se nejprve připravuje alkohol nebo alkylpolyethoxyalkohol a pak se nechává reagovat s glukózou nebo se zdrojem glukózy k vytvoření glukosidu (vázaného v poloze 1). Přídavné glykosylové jednotky se pak mohou vázat mezi jejich polohou 1 a předchozími glykosylovými jednotkami v poloze 2, 3, 4
- 50 a/nebo 6, s výhodou převážně v poloze 2.

7. Amid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní činidlo obecného vzorce



- 5 kde znamená R^6 alkylovou skupinu se 7 až 21 atomy uhlíku, s výhodou s 9 až 17 atomy uhlíku, a R^7 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a skupinu obecného vzorce $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$, kde znamená x přibližně 1 až přibližně 3.

- 10 Výhodnými amidy jsou amidy s 8 až 20 atomy uhlíku, monoethanolamidy, diethanolamidy a triethanolamidy.

Kationtová povrchově aktivní činidla

- 15 Kationtová detergenční povrchově aktivní činidla mohou být rovněž včleněna do čisticích prostředků podle vynálezu. Kationtová povrchově aktivní činidla zahrnují amoniová povrchově aktivní činidla, jako například alkyldimethylamoniumhalogenidy a povrchově aktivní činidla obecného vzorce



kde znamená

- 25 R^2 alkylovou nebo alkylbenzylovou skupinu s přibližně 8 až přibližně 18 atomy uhlíku v alkylovém podílu,

R^3 vždy skupinu $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ a jejich směs,

- 30 R^4 vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, kruhovou strukturu, vytvořenou spojením dvou skupin symbolu R^4 , skupinu $-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOH}\text{COR}^6\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, kde znamená R^6 jakoukoliv hexózu nebo hexózový polymer o molekulové hmotnosti menší než přibližně 1000 a atom vodíku v případě, kdy symboly neznamená nulu,

- 35 R^5 má stejný význam jako R^4 nebo znamená alkylový řetězec, kde celkový počet atomů uhlíku R^2 plus R^5 není větší než přibližně 18,

y 0 až přibližně 10 a suma hodnot y je 0 až přibližně 15, a

- 40 X jakýkoliv kompatibilní aniont.

Jiná kationtová povrchově aktivní činidla, vhodná pro čisticí prostředky podle vynálezu, jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 228044 (Cambre, 14. září 1980).

45

Jiná pomocná povrchově aktivní činidla

- 50 Amfolytická povrchově aktivní činidla se mohou rovněž včleňovat do čisticích prostředků. Tato povrchově aktivní činidla se popisují jakožto alifatické deriváty sekundárních nebo terciárních aminů nebo alifatické deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů, ve kterých alifatický podíl může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Jeden z alifatických substituentů obsahuje alespoň 8 atomů uhlíku, zpravidla 8 až 18 atomů uhlíku a alespoň jeden obsahuje aniontovou ve vodě solubilizační skupinu, například karboxyskupinu, sulfonátovou skupinu a

sulfátovou skupinu. Podle amerického patentového spisu číslo 3 929678 (Laughlin a kol., 30. prosince 1975) sloupec 19, řádek 18 až 35, se například používá amfolitických povrchově aktivních činidel.

- 5 Obojetná povrchově aktivní činidla se mohou také včleňovat do čisticích prostředků podle vynálezu. Tato povrchově aktivní činidla jsou popisována jakožto deriváty sekundárních a terciárních aminů, deriváty heterocyklických sekundárních a terciárních aminů nebo deriváty kvarterních amoniových, kvarterních fosfoniových nebo terciárních sulfoniových sloučenin. Příklady užitečných obojetných povrchově aktivních činidel jsou popsány v americkém
10 patentovém spise číslo 3 929678 (Laughlin a kol., 30. prosince 1975) sloupec 19, řádek 38 až sloupec 22, řádek 48.

Amfolytických a obojetných povrchově aktivních činidel se používá obecně ve směsi s jedním nebo s několika aniontovými a/nebo neiontovými povrchově aktivními činidly.

- 15 Vynález se také týká čisticího prostředku s kriticky voleným poměrem alkylsulfátu k polyhydroxyamidu mastné kyseliny k dosažení většího čisticího účinku. Obzvláště se vynález týká čisticího prostředku, který obsahuje hmotnostně

- 20 a) alespoň 1 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I



- 25 kde znamená

- R^1 methylovou skupinu,
30 R^2 alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 9 až 17 atomy uhlíku, s výhodou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku, a
 Z glycitylovou skupinu, odvozenou od redukujícího cukru, nebo její alkoxylovaný derivát, a

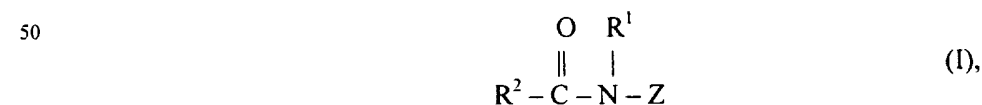
- 35 b) alespoň přibližně 1 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla,

za hmotnostního poměru složek (b) : (a) přibližně 1,25 : 1 až přibližně 1 : 6, s výhodou přibližně 1,25 : 1 až přibližně 1 : 4 a především přibližně 1,25 : 1 až přibližně 1 : 1,25.

- 40 S překvapením se obecně dobrého čisticího působení, zvláště se zřetelem na odstraňování mastné a olejové špíny, může dosáhnout v případě takových čisticích prostředků v širokém oboru podmínek čištění zvláště pro jejich poměrně vysoký hmotnostní poměr polyhydroxyamidu mastné kyseliny k alkylsulfátu.

- 45 Vynález se také týká kapalných čisticích prostředků, které obsahují hmotnostně

- a) alespoň 1 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs,

5 R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku,

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami přímo vázanými na řetězec, nebo její alkoxylovaný derivát,

10

b) alespoň přibližně 1 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla se 14 nebo více atomy uhlíku v alkylovém podílu, a

15

c) kapalný nosič,

za hmotnostního poměru polyhydroxyamidu mastné kyseliny k alkylsulfátovému povrchově aktivnímu činidlu se 14 a více atomy uhlíku v alkylovém podílu přibližně 1 : 10 až přibližně 10 : 1, s výhodou přibližně 1 : 6 až přibližně 6 : 1 a především přibližně 1 : 3 až přibližně 3 : 1.

20

Zpravidla činí potíže vnášení alkylsulfátových povrchově aktivních činidel se 14 a více atomy uhlíku v alkylovém podílu do kapalných čisticích prostředků. Je to alespoň částečně způsobeno vysoce krystalickou povahou těchto povrchově aktivních činidel. To je nepříjemné, jelikož jsou alkylsulfátová povrchově aktivní činidla se 14 a více atomy uhlíku vysoce žádoucími detergenčními povrchově aktivními činidly v pracích prostředcích, především určených pro praní

25

v lázni o teplotě kolem 50 °C, která obvykle obsahuje také alkylsulfátová povrchově aktivní činidla s 12 atomy uhlíku. Avšak současné použití polyhydroxyamidů mastných kyselin jakožto povrchově aktivních činidel umožňuje mnohem snadnější včleňování alkylsulfátů se 14 a více atomy uhlíku v alkylovém podílu do kapalných čisticích prostředků.

30

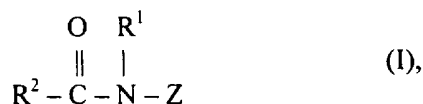
S výhodou obsahují takové čisticí prostředky hmotnostně přibližně 3 až přibližně 30 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny a přibližně 3 až přibližně 30 % uvedeného alkylsulfátu. Kapalně čisticí prostředky mohou případně obsahovat alkylsulfátová povrchově aktivní činidla s alkylovým řetězcem s méně než 14 atomy uhlíku.

35

Vynález se také týká detergenčních částic, vhodných pro granulované čisticí prostředky, přičemž tyto detergenční částice obsahují ve formě těsné směsi hmotnostně

a) přibližně 5 až přibližně 50 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I

40



kde znamená

45

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo jejich směs,

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku,

50

Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s alespoň třemi hydroxylovými skupinami přímo vázanými na řetězec, nebo její alkoxylovaný derivát, a

b) přibližně 50 až přibližně 95 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla,

za hmotnostního poměru složky (a) : (b) přibližně 20 : 1 až přibližně 1 : 1. Pro směsi alkylsulfátu se 12 až 14 atomy uhlíku v alkylovém podílu k polyhydroxyamidu mastné kyseliny je výhodný hmotnostní poměr přibližně 20 : 1 až přibližně 4 : 1, pro směsi alkylsulfátu se 14 až 16 atomy uhlíku v alkylovém podílu k polyhydroxyamidu mastné kyseliny je výhodný hmotnostní poměr přibližně 20 : 1 až přibližně 3 : 1 a pro směsi alkylsulfátu se 16 až 18 uhlíku v alkylovém podílu k polyhydroxyamidu mastné kyseliny je výhodný hmotnostní poměr přibližně 20 : 1 až přibližně 1 : 1.

Detergenční částice mohou obsahovat pomocné solubilizační činidlo k další podpoře rozpouštění částic ve vodném roztoku. Vhodné solubilizační částice se mohou volit ze souboru, zahrnujícího aniontová sulfonátová povrchově aktivní činidla, ethoxylovaná povrchově aktivní činidla se stupněm ethoxylace alespoň přibližně 0,5, cyklické polyhydroxyamidy mastných kyselin, alkylpolyglykosidy, polyethylenglykolové polymery, polymery na bázi polyakrylové kyseliny a jejich směsi. Jakožto výhodná solubilizační činidla se uvádějí alkylethoxyláty, alkylethoxylované sulfáty, alkylestersulfonáty, cyklické polyhydroxyamidy mastných kyselin, alkylpolyglykosidy, polymery polyethylenglykolu nebo polyakrylové kyseliny a jejich směsi. Také jiné materiály mohou zvyšovat rozpustnost nebo rozpouštění alkylsulfátu a polyhydroxyamidů mastných kyselin.

Množství pomocných solubilizačních činidel může být hmotnostně přibližně 0 až s výhodou ne více než 30 %, vztaheno na hmotnost detergenčních částic.

Výrazem „těsná směs“ alkylsulfátu a polyhydroxyamidu mastné kyseliny a případného pomocného solubilizačního činidla se míní, že jsou tyto složky dobře promíseny před vytvářením detergenčních částic nebo zároveň s vytvářením těchto částic, jakkoliv tyto částice nemusí být dokonale homogenní. Technika vytváření částic z takové těsné směsi je v oboru známý a například se může používat vysoceenergetického míšícího zařízení nebo míšícího zařízení s vysokým střihem. Způsob vytváření těchto detergenčních částic je objasněn v příkladové části. Velikost částic se může měnit podle potřeb pracovníků v oboru. Obecně mají pro granulované čisticí prostředky tyto detergenční částice podobnou velikost jako ostatní částice čisticího prostředku. Zpravidla je průměr detergenčních částic přibližně 100 až 1000 mikrometrů.

Detergenční částice mohou obsahovat také další složky pro detergenční, zpracovatelské, estetické a další účely.

Detergenčních částic se může používat samotných nebo se mohou včleňovat do granulovaných čisticích prostředků, obsahujících přídatné detergenční složky. Zpravidla čisticí prostředek obsahuje hmotnostně alespoň 5 % detergenčních částic.

Buildery

Prací prostředek podle vynálezu může také obsahovat detergenční buildery k řízení minerální tvrdosti. Používá se jak anorganických tak organických builderů. Koncentrace builderů se mění v široké míře v závislosti na konečném použití čisticího prostředku podle vynálezu a na jeho fyzikální formě. Kapalné čisticí prostředky obsahují zpravidla hmotnostně alespoň 1 %, zvláště přibližně 5 až přibližně 50 % a především hmotnostně přibližně 5 až přibližně 30 % detergenčních builderů. Granulované čisticí prostředky obsahují hmotnostně alespoň 1 %, zpravidla hmotnostně přibližně 10 až přibližně 80 %, zvláště hmotnostně přibližně 15 až přibližně 50 % detergenčních builderů. Nevylučuje se však větší nebo menší množství takových builderů.

Anorganické detergenční buildery zahrnují, jakkoliv tento výčet není míněn jako jakékoliv omezení, soli alkalických kovů, amoniové a alkanolamoniové soli polyfosfátů (na příklad tripolyfosfátů, pyrofosfátů a sklovitých polymerních meta-fosfátů) fosfonátů, phytové kyseliny, silikátů, karbonátů (včetně hydrogenkarbonátů a seskvikarbonátů), sulfátů a aluminosilikátů.

5 Borátové buildery, stejně jako buildery, obsahující boráty vytvářející materiály, které mohou vytvářet boráty za podmínek skladování detergentu nebo za podmínek praní (zde souhrnně označované jakožto „borátové buildery“) se rovněž mohou používat. S výhodou se používá neborátových builderů v prostředcích podle vynálezu, určených pro praní při teplotě nižší než

10 přibližně 50 °C, zvláště nižší než 40 °C.

Jakožto příklady silikátových builderů se uvádějí silikáty alkalických kovů, zvláště silikáty s poměrem oxid křemičitý : oxid sodný 1,6 : 1 až 3,2 : 1 a vrstvené silikáty („layered silicates“), které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 664839, (H. P. Rieck, 12. května 1987). Může se však použít také jiných silikátů, jako je například silikát hořečnatý, které slouží

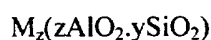
15 jako rozptylovací činidlo v granulovaných prostředcích, jako stabilizační činidlo při kyslíkovém bělení a jakožto složka systému, potlačujícího pění.

Jakožto příklady karbonátových builderů se uvádějí karbonáty kovů alkalických zemin a alkalických kovů, včetně uhličitanu sodného a seskvikarbonátu a jejich směsí s ultrajemným

20 uhličitanem vápeným, jak je popsáno v německé přihlášce vynálezu číslo 2 321001, zveřejněné 5. listopadu 1973.

Aluminosilikátové buildery jsou obzvláště výhodné podle vynálezu. Aluminosilikátové buildery jsou velmi důležité v obchodně nejběžnějších granulovaných čistících prostředcích, na které jsou

25 kladeny vysoké nároky („heavy duty“) a mohou být také důležitou složkou v kapalných čistících prostředcích. Aluminosilikátové buildery zahrnují sloučeniny obecného vzorce



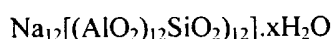
30 kde znamená M sodík, draslík, amonium a substituované amonium, z přibližně 0,5 až 2, y 1; tento materiál, obsahuje hořčík v iontoměnné kapacitě alespoň přibližně 50 miligramekvivalentů tvrdosti uhličitanu vápenatého na gram bezvodého aluminosilikátu. Výhodnými aluminosilikáty jsou zeolitové buildery, které mají obecný vzorec



kde znamená z a y celé číslo alespoň 6, molární poměr z : y je 1,0 až přibližně 0,5, a x je celé číslo přibližně 15 až přibližně 264.

40 Užitečné aluminosilikátové ionexové materiály jsou obchodně dostupné. Tyto aluminosilikáty mohou být krystalické nebo amorfni a mohou to být v přírodě se vyskytující aluminosilikáty nebo aluminosilikáty synteticky odvozené. Způsob přípravy aluminosilikátových ionexových materiálů je popsán v americkém patentovém spise číslo 3 985669 (Krummel a kol., 12. října 1976). Výhodné syntetické, krystalické aluminosilikátové ionexové materiály, vhodné pole

45 vynálezu, jsou obchodně dostupné pod označením Zeolit A, Zeolit P (B) a Zeolit X. Podle zvlášť výhodného provedení má krystalický aluminosilikátový ionexový materiál obecný vzorec:



50 kde znamená x přibližně 20 až přibližně 30 a zvláště přibližně 27. Tento materiál je znám jakožto Zeolit A. S výhodou má aluminosilikát průměr částic přibližně 0,1 až 10 mikrometrů.

Specifickými příklady polyfosfátů jsou tripolyfosfáty alkalických kovů, pyrofosfát sodný, draselný nebo amonný, ortofosfát sodný a draselný, polymetafosfát sodný, přičemž stupeň polymerace je přibližně 6 až přibližně 21, a soli phytové kyseliny.

- 5 Jakožto příklady fosfonátových builderových solí se uvádějí ve vodě rozpustné soli ethan-1-hydroxy-1,1-difosfonátu, zvláště sodná a draselná sůl, ve vodě rozpustné soli methylen-difosfonové kyseliny, například trojsodná a trojdraselná sůl, a ve vodě rozpustné soli substituovaných methylen-difosfonových kyselin, jako jsou například trojsodný a trojdraselný ethylidenfosfonát, isopropylidenfosfonát, benzylmethylidenfosfonát a halogenmethylidenfosfonát. Fosfonátové builderové soli shora uvedeného typu jsou popsány například v americkém
10 patentovém spise číslo 3 159581 a 3 213030 (Diehl, 1. prosince 1964 a Diehl, 19. října 1965), v americkém patentovém spise 3 422021 (Roy, 14. ledna 1969) a v americkém patentovém spise 3 400148 a 3 422A37 (Quimby, 3. září 1968 a 14. ledna 1969).
- 15 Organické detergenční buildery, vhodné pro účely vynálezu, zahrnují, jakkoliv to není míněno jako jakékoliv omezení, nejrozličnější polykarboxylátové sloučeniny. Výrazem „polykarboxylát“ se zde vždy míní sloučeniny, mající četné karboxylátové skupiny, s výhodou alespoň tři karboxylátové skupiny.
- 20 Polykarboxylátové buildery se obecně přidávají do pracích prostředků podle vynálezu v kyselé formě, mohou se však také přidávat ve formě neutralizované soli. Při použití ve formě soli jsou výhodnými solemi soli s alkalickými kovy, jako například sodné, draselné a lithné, zvláště pak sodné soli nebo soli amoniové a substituované amoniové soli, například alkanolamoniové.
- 25 Polykarboxylátové buildery zahrnují nejrozličnější kategorie užitečných materiálů. Důležitou kategorií polykarboxylátových builderů jsou etherpolykarboxyláty. Byly popsány četné etherpolykarboxyláty jakožto detergenční buildery. Jakožto příklad užitečných etherpolykarboxylátů se uvádějí oxydisukcináty, popsané například v americkém patentovém spise číslo 3 128287 (Berg, 7. dubna 1964) a v americkém patentovém spise číslo 3 635830 (Lamberti a kol., 18. ledna 1972).
30

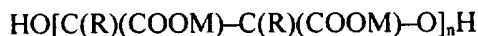
Specifický typ etherpolykarboxylátů, užitečných jakožto buildery podle vynálezu, také zahrnuje sloučeniny obecného vzorce



- kde znamená A atom vodíku nebo hydroxylovou skupinu, B atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$ a X atom vodíku nebo solitvorný kation. Například, jestliže ve shora uvedeném obecném vzorci znamenají A a B vždy atom vodíku, pak je
40 sloučeninou oxydijantarová kyselina a její ve vodě rozpustné soli. Jestliže znamená A hydroxylovou skupinu a B atom vodíku, pak je sloučeninou tetrátmonojantarová kyselina (TMS) a její ve vodě rozpustné soli. Jestliže znamená A atom vodíku a B skupinu obecného vzorce $-\text{O}-\text{CH}(\text{COOX})-\text{CH}_2(\text{COOX})$, je sloučeninou tetrátbijantarová kyselina (TDX) a její ve vodě rozpustné soli. Podle vynálezu jsou obzvláště výhodné směsi takových solí. Obzvláště
45 výhodnými jsou směsi TMS a TDS ve hmotnostním poměru TMS : TDS přibližně 97 : 3 až přibližně 20 : 80. Tyto buildery jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 663071 (Bush a kol., 5. května 1987).

- Výhodné etherpolykarboxyláty také zahrnují cyklické sloučeniny, zvláště alicyklické sloučeniny, které jsou popsány například v amerických patentových spisech číslo 3 923679, 3 835263,
50 4 158635, 4 120874 a 4 102903.

Jakožto další detergenční buildery se uvádějí etherhydroxypolykarboxyláty obecného vzorce



kde znamená M atom vodíku nebo kationt, přičemž výsledná sůl je rozpustná ve vodě, s výhodou alkalický kov, amonium nebo substituovaný amoniový kationt, n přibližně 2 až přibližně 15 (s výhodou znamená n přibližně 2 až přibližně 10 a především znamená n přibližně 2 až přibližně 4) a každé R má stejný nebo různý význam a znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku (s výhodou R znamená atom vodíku).

Ještě další skupina etherpolykarboxylátů zahrnuje kopolymery maleinanhydridu s ethylenem nebo vinylmethyletherem, 1,3,5-trihydroxybenzen-2,4,6-trisulfonovou kyselinu a karboxymethoxyjantarovou kyselinu.

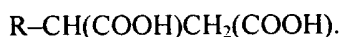
Organické polykarboxylátové buildery také zahrnují různé soli s alkalickými kovy, amoniové soli a substituované amoniové soli polyoctové kyseliny. Jakožto příklady se uvádějí sodné, draselné, lithné, amoniové a substituované amoniové soli ethylendiamintetraoctové kyseliny a nitrilotri-octové kyseliny.

Připomínají se také polykarboxyláty ze souboru, zahrnujícího například kyselinu mellitovou, kyselinu jantarovou, kyselinu oxydijantarovou, kyselinu polymaleinovou, kyselinu benzen-1,3,5-trikarboxylovou a kyselinu karboxymethoxyjantarovou a jejich rozpustné soli.

Zvláštní význam pro prací prostředky pro vysoké nároky mají citrátové buildery, například kyselina citronová a její rozpustné soli (zvláště sodná sůl). Těchto builderů se však může používat také pro čisticí prostředky podle vynálezu v granulované formě. Při použití ve formě soli jsou výhodnými solemi soli s alkalickými kovy, jako například sodné, draselné a lithné, jakož také soli amoniové a substituované amoniové soli.

Další karboxylátové buildery zahrnují karboxylované uhlohydráty, popsané v americkém patentovém spise číslo 3 723 322 (Diehl, 28. března 1973).

Pro prací prostředky podle vynálezu jsou také vhodné 3,3-dikarboxy-4-oxa-1,6-hexandioáty a příbuzné sloučeniny, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 566 984 (Bush, 28. ledna 1986). Jakožto užitečné buildery na bázi kyseliny jantarové se zvláště uvádějí alkyljantarové kyseliny s 5 až 20 atomy uhlíku v alkylovém podílu a jejich soli. Obzvláště výhodnými sloučeninami tohoto typu jsou dodecenylijantarová kyselina. Alkyljantarové kyseliny mají zpravidla obecný vzorec



Jde zpravidla o deriváty jantarové kyseliny, kde znamená R uhlovodíkovou skupinu, například alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 10 až 20 atomy uhlíku, s výhodou se 12 až 16 atomy uhlíku, nebo R znamená skupinu substituovanou hydroxylovou skupinou, sulfoskupinou, sulfoxyskupinou nebo sulfonovou skupinou, přičemž tyto alternativy jsou všechny popsány ve shora uvedených patentových spisech.

Sukcinátových builderů se s výhodou používá ve formě jejich ve vodě rozpustných solí, včetně sodných, draselných, amoniových a alkanolamoniových solí.

Jakožto specifické příklady sukcinátových builderů se uvádějí: laurysukcinát, myristylsukcinát a pentadecenylsukcinát. Laurysukcináty jsou výhodnými buildery této skupiny a jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo 86200690.5/0,200,263, zveřejněné 5. listopadu 1986.

Jakožto příklady builderů se také uvádějí karboxymethyloxymalonát, karboxymethyloxysukcinát, cis-cyklohexanhexakarboxylát, cis-cyklopentantetrakarboxylát vždy sodný a draselný a ve vodě rozpustné polykarboxyláty (tyto polykarboxyláty mají molekulovou hmotnost nad přibližně 2000 a s výhodou se jich používá také jakožto dispergačních přísad) a kopolymery maleinanhydridu a vinylmethyletheru nebo ethylenu.

Jinými vhodnými polykarboxyláty jsou polyacetalkarboxyláty, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 144226 (Crutchfield a kol., 13. března 1979). Tyto polyacetalkarboxyláty se mohou připravovat vzájemným uváděním do styku za polymeračních podmínek esteru glyoxylové kyseliny a polymeračního iniciátoru. Výsledný polyacetalkarboxylát se pak váže na chemicky stálé koncové skupiny ke stabilizaci polyacetalkarboxylátu proti rychlé depolymeraci v alkalickém roztoku převedením na odpovídající sůl a přidáním do povrchově aktivního činidla.

Polykarbonátové buildery jsou také popsány v americkém patentovém spise číslo 3 308067 (Diehl, 7. března 1967). Takové materiály zahrnují ve vodě rozpustné soli homopolymerů a kopolymerů alifatických karboxylových kyselin, například kyseliny maleinové, itakonové, mesaconové, fumarové, akonitové, citrakonové a methylenmalonové.

Může se také používat jiných organických builderů. Jako příklady se uvádějí monokarboxylové kyseliny a jejich rozpustné soli, mající dlouhý uhlovodíkový řetězec. Tyto materiály se obecně označují jakožto „mýdla“. Zpravidla se používá délky řetězce 10 až 20 atomů uhlíku. Uhlovodíkové skupiny mohou být nasycené nebo nenasycené.

25 Enzymy

Detergenční enzymy se mohou vnášet do nejrůznějších pracích prostředků pro účely, jako je například odstraňování skvrn na bázi bílkovin, uhlohydrátů nebo triglyceridů, a například pro zábranu přenosu barviv. Jakožto včleňované enzymy se uvádějí proteázy, amylázy, lipázy, 30 cellulázy a peroxidázy a jejich směsi. Mohou se však včleňovat také jiné typy enzymů. Tyto enzymy mohou být jakéhokoliv vhodného původu, například rostlinného, živočišného, bakteriálního, houbového a kvasničného. Avšak volba enzymu se řídí některými faktory, jako je například oblast pH účinnosti a/nebo optimální stabilita, tepelná stálost, odolnost proti působení aktivních čisticích složek a přísad („builderů“). Z tohoto hlediska se dává přednost bakteriálním a houbovým enzymům, například bakteriální amyláze a proteáze a houbové celluláze.

Jakožto vhodné příklady proteáz se uvádějí proteázy, získané ze zvláštních kmenů *B. subtilis* a *B. licheniformis*. Jiné vhodné proteázy se získají z kmene *Bacillus* a mají maximální účinnost v oboru hodnot pH 8 až 12 a byly vyvinuty a jsou produktem společnosti Novo Industries A/S pod obchodním názvem ESPERASE. Způsob přípravy těchto enzymů a podobných enzymů je popsán v britském patentovém spise číslo 1 243784 (Novo). Proteolytické enzymy, vhodné pro odstraňování skvrn na bílkovinné bázi, jsou obchodně dostupné pod obchodními názvy 40 ALCALASE a SAVINASE společnosti Novo Industries A/S (Dánsko) a MAXATASE společnosti International Bio-Synthetics, Inc. (Nizozemsko).

Z kategorie proteolytických enzymů jsou zajímavé zvláště pro kapalně čisticí prostředky enzymy, označované zde jakožto Proteasa A a Proteasa B. Proteasa A a způsob její přípravy jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo 130759, zveřejněné 9. ledna 1985. Proteasa je proteolytický enzym, lišící se od Proteasy A tím, že má leucin nahrazen tyrosinem v poloze 217 ve své aminokyselinové sekvenci. Proteasa B je popsána v evropské přihlášce vynálezu číslo 87303761.8, podané 28. dubna 1987. Způsoby přípravy Proteasy B jsou také popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo 130759, zveřejněné 9. ledna 1985 (Bott a kol.).

Amylázy zahrnují například α -amylázy, získané ze speciálního kmene *B. licheniformis*, jako je podrobně popsáno již ve shora uvedeném britském patentovém spise číslo 1 296839 (Novo). Amylolytické enzymy zahrnují například enzymy RAPIDASE společnosti International Bio-Synthetics Inc. a TERMAMYL společnosti Novo Industries.

5

Cellulázy, použitelné podle vynálezu, zahrnují jak bakteriální, tak houbové cellulázy. S výhodou mají mít optimální účinnosti v oboru hodnot pH 5 až 9,5. Vhodné cellulázy jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 435307 (Barbesgoard a kol., 6. března 1984), přičemž jde o houbové cellulázy, produkované houbou *Humicola insolens*. Vhodné cellulázy jsou také
10 popsány v britských patentových spisech číslo A-2 075028 a A-2 095275 a v německé zveřejněné přihlášce vynálezu DE-OS-2 247832.

Jakožto příklady takových celluláz se uvádějí cellulázy, produkované kmenem *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), zvláště *Humicola* kmen DSM 1800, a cellulázy,
15 produkované houbou *Bacillus N*, nebo cellulázy 212, produkované houbou, patřící do rodu *Aeromonas*, a cellulázy, extrahované z hepatopankreas mořských měkkýšů (*Dolabella Auricula* Sonader).

Jakožto vhodné lipázové enzymy pro čisticí prostředky se uvádějí lipázy, produkované mikroorganismem skupiny *Pseudomonas*, například *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, popsané v britském patentovém spise číslo 1 372034. Vhodné jsou lipázy které vykazují pozitivní imunologickou zesíťující reakci s protilátkami lipázy, produkované mikroorganismem *Pseudomonas fluorescens* IAM 1057. Lipáza a způsob jejího čištění jsou popsány v japonské přihlášce vynálezu číslo 53-20487, zveřejněné 24. února 1978. Tato lipáza je dostupná
20 u společnosti Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japonsko, pod obchodním označením Lipase P „Amano“, která se zde označuje jakožto „Amano-P“. Takové lipázy podle vynálezu mají vykazovat imunologickou zesíťující reakci s protilátkou Amano-P, za použití o sobě známého standardního imunodifuzního způsobu podle Ouchterlony (*Acta. Med. Scan.*, 133, str. 76 až 79, 1950). Tyto lipázy a způsob jejich imunologické zesíťující reakce s Amano-P jsou
30 také popsány v americkém patentovém spise číslo 4 707291 (Thom a kol., 17. listopadu 1987). Jakožto typické příklady těchto lipáz se uvádějí Amano-P lipázy, lipáza, produkovaná *Pseudomonas fragi* FERM P 1339 (obchodně dostupná pod obchodním označením Amano-B), lipáza, produkovaná *Pseudomonas nitroductens* var. *lipolyticum* FERM P 1338 (obchodně dostupná pod obchodním označením Amano-CES), lipázy, produkované *Chromobacter viscosum*, například *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, obchodně dostupné
35 u společnosti Toyo Jozo Co., Tagata, Japonsko, a dále *Chromobacter viscosum* lipázy společnosti U.S. Biochem Corp., U.S.A. a Disosynth Co., Nizozemsko, a lipázy, produkované *Pseudomonas gladioli*.

Peroxidázových enzymů se používá spolu se zdroji kyslíku, jako jsou například peroxyuhličitán, peroxyborát, peroxyulfát a peroxid vodíku. Používá se jich při „roztokovém bělení“ („solution bleaching“), to znamená k předcházení přenosu barviv a pigmentů, odstraněných ze substrátů v průběhu praní na jiné substráty v pracím roztoku. Peroxidázové enzymy jsou v oboru známy a zahrnují například křenovou peroxidázu, ligninázu a halogenperoxidázu, jako chlorperoxidázu a
45 bromperoxidázu. Čisticí prostředky, obsahující peroxidázu, jsou popisovány například v mezinárodní přihlášce vynálezu PCT WO 89/099813, zveřejněné 19. října 1989 (O. Kirk, Novo Industries A/S).

Široký obor enzymových materiálů a způsob jejich včleňování do granulí syntetických čisticích prostředků je také popsán v americkém patentovém spise číslo 3 553139 (McCarty a kol., 5. ledna 1971). Enzymy jsou dále popsány v americkém patentovém spise číslo 4 101457 (Place a kol., 18. července 1978) a v americkém patentovém spise číslo 4 507219 (Hughes, 26. března 1985). Enzymové materiály, vhodné pro kapalné čisticí prostředky, a způsob jejich včleňování
50

do takových čisticích prostředků jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 261868 (Hora a kol., 14. dubna 1981).

Enzymy se zpravidla včleňují v dostatečném množství k dosažení až přibližně 5 mg, výhodně přibližně 0,05 až přibližně 3 mg aktivního enzymu na gram čisticího prostředku.

Pro granulované čisticí prostředky se enzymy s výhodou povlékají nebo zpracovávají na perličky s přísadami pro enzymy inertními k minimalizaci vytváření prachu a ke zlepšení skladovatelnosti. Techniky pro takovou úpravu jsou o sobě známé. V případě kapalných prostředků se s výhodou používá systémů stabilizujících enzym. Způsoby stabilizace enzymů v kapalných čisticích prostředcích jsou o sobě známy. Například jeden způsob stabilizace enzymu v kapalných roztocích zahrnuje použití volných vápenatých iontů ze zdrojů, jako jsou acetát vápenatý, mravenčan vápenatý a propionát vápenatý. Vápenatých iontů se může používat spolu se solemi karboxylových kyselin s krátkých řetězcem, s výhodou s mravenčany, viz například americký patentový spis číslo 4 318818 (Letton a kol., 9. března 1982). Je také navrženo používat polyolů, jako například glycerolu nebo sorbitolu. K tomuto účelu se také může používat alkoxyalkoholů, dialkylglykoetherů, směsí několikamocných alkoholů s polyfunkčními alifatickými aminy (jako je například diethanolamin, triethanolamin, diisopropylamin) a kyseliny borité nebo borátů alkalických kovů. Způsoby stabilizace enzymu jsou přidavně popsány a příklady objasněny v americkém patentovém spise číslo 4 261868, (Horn a kol. 14. dubna 1981), v americkém patentovém spise číslo 3 600319 (Gedge a kol., 17. srpna 1971) a v evropské zveřejněné přihlášce vynálezu číslo 0 199405, přihláška číslo 86200586.5, zveřejněné 29. října 1986 (Venegas). Výhodné jsou boritá kyselina a borátové stabilizátory. Enzymové stabilizační systémy jsou také popsány například v amerických patentových spisech číslo 4 261868, 3 600319 a 3 519570.

Bělicí sloučeniny - bělicí účinné látky a aktivátory bělení

Prací prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat bělicí činidla nebo bělicí směsi, obsahující bělicí aktivní látku a alespoň jeden aktivátor bělení. V případě obsahu bělicího činidla je toto bělicí činidlo obsaženo ve hmotnostním množství přibližně 1 až přibližně 20 % a zvláště přibližně 1 až přibližně 10 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku. Obecně jsou bělicími složkami případné složky v nekapalných prostředcích, například v granulovaných detergentech. Pokud jsou obsaženy aktivátory, jsou obsaženy ve hmotnostním množství zpravidla přibližně 0,1 % až přibližně 60 % a především přibližně 0,5 až přibližně 40 %, vztaženo na bělicí přísadu.

Může se používat jakýchkoliv bělicích činidel, běžných pro čisticí prostředky pro čištění textilií, tvrdých povrchů nebo pro jiné účely čištění, které jsou známy nebo se stávají známými. Takové bělicí prostředky zahrnují činidla pro kyslíkové bělení i jiná činidla. Pro podmínky praní při teplotě pod přibližně 50 °C a zvláště při teplotě pod přibližně 40 °C je výhodné, aby prostředky neobsahovaly borát nebo materiál, který může vytvářet borát in situ (to je borát vytvářející materiál) při skladování čisticího prostředku nebo za podmínek praní. Za těchto podmínek je výhodné používat neborátových a borátů nevytvářejících bělicích činidel. S výhodou se má používat čisticích prostředků, které jsou při těchto teplotách v podstatě prosty borátu a materiálů, vytvářejících boráty. Zde používaným výrazem „v podstatě prostý borátu a borát vytvářejícího materiálu“ se zde míní čisticí prostředky, které obsahují maximálně hmotnostně přibližně 2 % borát obsahujícího nebo borát vytvářejícího materiálu jakéhokoliv typu, s výhodou maximálně 1 % a především jsou takových bělicích přísad prosty.

Jedna kategorie bělicích činidel, kterých se může použít, zahrnuje bělicí činidla na bázi peroxykarboxylové kyseliny a jejich solí. Jakožto vhodné příklady této třídy činidel se uvádějí monoperoxyftaláthexyhydrát hořečnatý, hořečnatá sůl meta-chlorperoxybenzoové kyseliny, 4-nonylamino-4-oxoperoxymásečná kyselina a diperoxydodekandioová kyselina. Taková bělicí

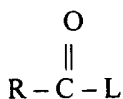
činidla jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 483781 (Hartman, 20. listopadu 1984), v americkém patentovém spise číslo (příhláška vynálezu číslo 740446, Burns a kol., podáno 3. června 1985), v evropské příhlášce vynálezu číslo 0 133354 (Banks a kol., zveřejněné 20. února 1985), a v americkém patentovém spise číslo 4 412934 (Chung a kol., 1. listopadu 1983). Vysoce výhodná bělicí činidla zahrnují také 6-nonylamino-6-oxoperoxykaproovou kyselinu, jak je popsáno v americkém patentovém spise číslo 4 634551 (Burns a kol., 6. ledna 1987).

Jiná kategorie bělicích činidel, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu, zahrnuje halogenová bělicí činidla. Jakožto příklady se uvádějí hypohalogenová bělicí činidla, například trichlorisokyanurová kyselina a dichlorisokyanuráty sodné a draselné a N-chloralkansulfonamidy a N-bromalkansulfonamidy. Taková činidla se zpravidla přidávají ve hmotnostním množství 0,5 až 10 %, vztaženo na hmotnost hotového produktu, s výhodou ve hmotnostním množství 1 až 5 %.

Používá se rovněž peroxidových bělicích činidel. Jakožto vhodná peroxidová bělicí činidla se uvádějí karbonátperoxyhydrát sodný, pyrofosfátperoxyhydrát sodný, peroxyhydrát močoviny a peroxid sodný.

Peroxidová bělicí činidla se s výhodou používají spolu s aktivátory bělení, které vedou k in situ produkci ve vodném roztoku (to je v průběhu praní) peroxykyseliny, odpovídající aktivátoru bělení.

Výhodné aktivátory bělení v čisticích prostředcích podle vynálezu mají obecný vzorec



kde znamená R alkylovou skupinu s přibližně 1 až přibližně 18 atomy uhlíku, přičemž nejdelší alkylový řetězec od karbonylového atomu uhlíku a zahrnující karbonylový atom uhlíku obsahuje přibližně 6 až přibližně 10 atomů uhlíku, a L znamená uvolňovanou skupinu, konjugát kyseliny, jehož hodnota pKa je přibližně 4 až přibližně 13. Tyto aktivátory bělení jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 915 854 (Mao a kol. 10. dubna 1990) a v americkém patentovém spise číslo 4 412934 (shora uvedeném).

V oboru jsou známa také jiná bělicí činidla než kyslíková a jsou použitelná v čisticích prostředcích podle vynálezu. Jedním typem nekyslíkatých kyslíkových bělicích činidel zvláštního významu jsou fotoaktivovaná bělicí činidla, jako jsou například sulfonované zinečnaté a/nebo hlinité ftalocyaniny. Tyto materiály se mohou ukládat na substrát v průběhu praní. Po ozáření světlem v přítomnosti kyslíku, jako například při zavěšení k sušení na denním světle, se sulfonovaný ftalocyanin zinečnatý aktivuje a tím se substrát vybělí. Výhodné ftalocyaniny zinečnaté a světlem aktivované bělení jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 033718 (Holcombe a kol., 5. července 1977). Zpravidla obsahuje čisticí prostředek hmotnostně 0,025 až 1,25 % sulfonovaného ftalocyaninu zinečnatého.

Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny

Pro čisticí prostředky podle vynálezu se může dále použít jakýchkoliv polymerních činidel, která podporují uvolňování špíny. Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny, mají jak hydrofilní segmenty, které hydrofilizují povrch hydrofobních vláken, jako jsou polyesterová a nylonová vlákna, tak hydrofobní segmenty k ukládání na hydrofobních vláknech, přičemž zůstávají ulpělá i po dokončení praní a máchání a slouží tak k zakotvení hydrofilních segmentů. To umožňuje, že

se následně vzniklé skvrny při dalším praní v přítomnosti činidla, podporujícího uvolňování špíny, snadněji čistí.

Jakkoliv může být příznivé používat činidel podporujících uvolňování špíny v každém čisticím prostředku podle vynálezu, používá se těchto přísad zvláště pro prací prostředky nebo pro prostředky pro jiná použití, kdy je třeba uvolňovat tuky a oleje z hydrofobních povrchů, přičemž přítomnost polyhydroxyamidu mastných kyselin v čisticích prostředcích, obsahujících rovněž aniontová povrchově aktivní činidla, může podporovat užtkové vlastnosti četných běžně používaných typů polymerních činidel, podporujících uvolňování špíny. Aniontová povrchově aktivní činidla narušují schopnost určitých špín uvolňujících činidel ukládat se a přilínat k hydrofobním povrchům. Tato činidla, podporující uvolňování špíny, mají neiontové hydrofilní segmenty nebo hydrofobní segmenty, které jsou interaktivní s aniontovými povrchy.

Čisticí prostředky podle vynálezu, u nichž se může dosáhnout zlepšení účinnosti uvolňování špíny použitím polyhydroxyamidů mastných kyselin, obsahují aniontový povrchově aktivní systém, aniontové povrchově interaktivní činidlo, podporující uvolňování špíny, a polyhydroxyamid mastných kyselin (PFA) v množství, podporujícím činidlo k uvolňování špíny, přičemž

I) aniontová povrchová interakce mezi činidlem, podporujícím uvolňování špíny, a aniontovým povrchově aktivním systémem čisticího prostředku může být ukázána porovnáním míry ukládání činidla, podporujícího uvolňování špíny (SRA), na hydrofobních vláknech (například na polyesterových vláknech) ve vodném roztoku mezi (A) „kontrolním“ praním, při kterém se měří ukládání SRA z čisticího prostředku ve vodném roztoku v nepřítomnosti jiných čisticích složek, a (B) praním se systémem „SRA/aniontové povrchově aktivní činidlo“, při kterém se používá téhož typu a množství aniontového povrchově aktivního systému v čisticím prostředku spolu se SRA ve vodném roztoku za stejného hmotnostního poměru SRA k aniontovému povrchově aktivnímu systému v čisticím prostředku, přičemž snížené ukládání při praní (B) ve srovnání s praním (A) naznačuje interakci aniontového povrchově aktivního činidla; a

II) zdali čisticí prostředek obsahuje polyhydroxyamid mastných kyselin v množství, podporujícím činidlo k uvolňování špíny, se může stanovit porovnáním ukládání SRA při zkoušce praní (B) za použití systému SRA/aniontové povrchově aktivní činidlo podporující uvolňování špíny se zkouškou praní (C) za použití činidla podporujícího uvolňování špíny při zkoušce praní za použití systému „SRA/aniontové povrchově aktivní činidlo/PFA“, přičemž se používá téhož typu a množství polyhydroxyamidu mastných kyselin v čisticím prostředku spolu s prostředkem, podporujícím uvolňování špíny, a aniontovým povrchově aktivním systémem, odpovídajícím zkoušce praní se systémem SRA/aniontové povrchově aktivní činidlo, přičemž zlepšení ukládání činidla, podporujícího uvolňování špíny při zkoušce praní (C) se zřetelem na zkoušku praní (B) naznačuje, že je obsaženo množství polyhydroxyamidu mastných kyselin, podporujícího účinnost činidla k uvolňování špíny. Pro účely vynálezu se zkoušky mají provádět při koncentracích povrchově aktivního činidla ve vodném roztoku, které jsou nad kritickou micelovou koncentrací (CMC) aniontového povrchově aktivního činidla a s výhodou nad přibližně 100 ppm. Koncentrace polymerního činidla, podporujícího uvolňování špíny, má být alespoň 15 ppm. Jakožto hydrofobního vlákna se má používat vzorku polyesterové látky. Stejný vzorek se ponoří a míchá ve vodné lázni o teplotě 35 °C za příslušného zkušebního praní po dobu 12 minut, vyjme se a analyzuje se. Koncentrace polymerního činidla, podporujícího uvolňování špíny, se může stanovit radioaktivací činidla, podporujícího uvolňování špíny, před zkouškou a následnou radiochemickou analýzou o sobě známým způsobem.

Jako alternativa ke shora uvedené radiochemické zkoušce se může stanovovat činidlo, podporující uvolňování špíny, při shora uvedených zkouškách praní (A, B, C) stanovením absorbance ultrafialového světla (UV) zkoušených roztoků o sobě známým způsobem. Pokles

UV absorbance zkušebního roztoku po vyjmutí hydrofobního vláknenného materiálu odpovídá vzrůstu uložení SRA. Pracovníkům v oboru je jasné, že UV analýzy nelze použít v případě zkušebních roztoků, obsahujících typy a koncentrace materiálů, které způsobují nadměrné narušování UV absorbance, jako jsou například povrchově aktivní činidla s aromatickými skupinami (například alkylbenzensulfonáty).

Výrazem „množství podporující činidlo k uvolňování špíny“ polyhydroxyamidu mastných kyselin se míní takové množství povrchově aktivního činidla, které podporuje ukládání činidla, podporujícího uvolňování špíny, na hydrofobních vláknech, jak shora uvedeno, nebo množství, které podporuje uvolňování tuků a olejů z látek, praných takovým čisticím prostředkem při následujícím praní nebo čištění.

Množství polyhydroxyamidu mastných kyselin, potřebné k podpoře ukládání, se mění podle voleného povrchově aktivního činidla, podle množství aniontového povrchově aktivního činidla, podle typu činidla, podporujícího uvolňování špíny, a podle voleného polyhydroxyamidu mastných kyselin. Obecně čisticí prostředek má obsahovat hmotnostně přibližně 0,01 % až přibližně 10 % polymerního činidla, podporujícího uvolňování špíny, zpravidla hmotnostně přibližně 0,1 až přibližně 5 % a hmotnostně přibližně 4 až 50 % a zvláště hmotnostně 5 až 30 % aniontového povrchově aktivního činidla. Takové čisticí prostředky mají obecně obsahovat hmotnostně alespoň 1 %, s výhodou alespoň 3 % polyhydroxyamidu, jakkoliv není záměrem množství omezovat na tyto uvedené hodnoty.

Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny, jejichž účinnost je podporována polyhydroxyamidy mastných kyselin v přítomnosti aniontových povrchově aktivních činidel, zahrnují

- a) jednu nebo několik hydrofilních složek, sestávajících v podstatě z (i) polyoxyethylenových segmentů se stupněm polymerace alespoň 2, nebo z (ii) oxypropylenových nebo polyoxypropylenových segmentů se stupněm polymerace 2 až 10, přičemž tento hydrofilní segment nezahrnuje žádnou oxypropylenovou jednotku, pokud je vázán na přilehlé podíly na každém konci etherovými vazbami, nebo ze (iii) směsi oxyalkylenových jednotek, zahrnujících oxyethylenové jednotky a 1 až přibližně 30 oxypropylenových jednotek, přičemž tato směs obsahuje dostatečné množství oxyethylenových jednotek, aby hydrofilní složka měla hydrofilicitu dostatečně velkou ke zvýšení hydrofilicity povrchů běžných polyesterových syntetických vláken po uložení činidla, podporujícího uvolňování špíny, na takovém povrchu a uvedené hydrofilní segmenty s výhodou obsahují alespoň přibližně 25 % oxyethylenových jednotek a především, zvláště v případě takových složek, které mají přibližně 20 až 30 oxypropylenových jednotek, alespoň přibližně 50 % oxyethylenových jednotek; nebo
- b) jednu nebo několik hydrofobních složek, obsahujících (i) oxyalkylentereftalátové segmenty s 3 atomy uhlíku v alkylenovém podílu, přičemž, pokud takové hydrofobní složky také obsahují oxyethylentereftalát, je poměr oxyethylentereftalátové jednotky: oxyalkylentereftalátové jednotky s 3 atomy uhlíku v alkylenovém podílu přibližně 2 : 1 nebo nižší, (ii) alkylenové nebo oxyalkylenové segmenty vždy se 4 až 6 atomy uhlíku v alkylenovém podílu nebo jejich směsi, (iii) poly(vinylester)ové segmenty, s výhodou poly(vinylacetát)ové segmenty, mající stupeň polymerace alespoň 2, nebo (iv) alkyletherové substituenty s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo hydroxyalkyletherové substituenty se 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo jejich směsi, přičemž jsou tyto substituenty obsaženy ve formě alkyletherových celulózových derivátů s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo hydroxyalkyletherových celulózových derivátů se 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo jejich směsi, přičemž jsou takové deriváty celulózy amfifilické a mají dostatečný obsah alkyletherových jednotek s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo hydroxyalkyletherových jednotek se 4 atomy uhlíku k ukládání na povrchu běžných polyesterových syntetických vláken a ponechávají si dostatečný počet hydroxylových

skupin, aby po přilnutí na povrchu běžných syntetických polyesterových vláken zvyšovaly hydrofilicitu povrchu vláken. Polymerní činidla mohou také obsahovat směs složek (a) a (b).

5 Zpravidla polyoxyethylenové segmenty podle odstavce (a)(i) mají polymerační stupeň 2 až přibližně 200, jakkoliv polymerační stupeň může být s výhodou 3 až přibližně 150 a především 6 až přibližně 100. Vhodné oxyalkylenové hydrofobní segmenty se 4 až 6 atomy uhlíku v alkylenovém podílu zahrnují (jakkoliv není míněno jako omezení) zakončení polymerních činidel, podporujících uvolňování špíny, jako $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, kde znamená M sodík a
10 n celé číslo 4 až 6, jsou uvedeny v americkém patentovém spise číslo 4 721580 (Gosselink, 26. ledna 1988).

Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny, vhodná pro práci prostředky podle vynálezu, zahrnují například deriváty celulózy, jako jsou například hydroxyethercelulóзовé polymery, dále
15 blokové kopolymery ethylentereftalátu nebo propylentereftalátu s polyethylenoxidem nebo polypropylenoxidtereftalát.

Deriváty celulózy, které jsou funkční jakožto činidla podporující uvolňování špíny, jsou obchodně dostupná a zahrnují hydroxyethery celulózy, jako například Methocel[®] (společnosti
20 Dow).

Celulózová činidla, podporující uvolňování špíny, používaná pro čisticí prostředky podle vynálezu, zahrnují také činidla volená ze souboru, zahrnujícího alkylcelulózu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu a hydroxyalkylcelulózu se 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu, jako
25 jsou například methylcelulóza, ethylcelulóza, hydroxypropylmethylcelulóza a hydroxybutylmethylcelulóza. Nejrůznější deriváty celulózy, vhodné jakožto činidla, podporující uvolňování špíny, jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 000093 (Nicol a kol., 28. prosince 1976).

Činidla, podporující uvolňování špíny, charakterizovaná poly(vinylester)hydrofobními segmenty, zahrnují roubované kopolymery poly(vinylesteru), například vinylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku, s výhodou poly(vinylacetátu), roubovaného na polyalkylenoxidovou kostru, jako je polyethylenoxidová kostra. Takové materiály jsou známy a jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu číslo
30 0 219048, zveřejněné 22. dubna 1987 (Kud a kol.) Jakožto vhodná činidla, podporující uvolňování špíny tohoto typu se uvádějí materiály typu SOKALAN, například SOKALAN
35 HP-22, obchodní produkt společnosti BASF (Německo).

Jedním typem výhodného činidla, podporujícího uvolňování špíny, je kopolymer, mající statistické bloky ethylentereftalátu a polyethylenoxid (PEO) tereftalátu. Především tyto kopolymery obsahují opakující se jednotky ethylentereftalátu a polyethylenoxidtereftalátu
40 v molovém poměru jednotek ethylentereftalátu k jednotkám polyethylenoxidtereftalátu přibližně 25 : 75 až přibližně 35 : 65, přičemž jednotky polyethylenoxidtereftalátu mají molekulovou hmotnost přibližně 300 až přibližně 2000. Molekulová hmotnost tohoto polymerního činidla, podporujícího uvolňování špíny, je přibližně 25000 až přibližně 55000. Takové prostředky jsou
45 popsány v americkém patentovém spise číslo 3 959230 (Hays, 25. května 1976) a podobné kopolymery jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 893929 (Basadur, 8. července 1975).

Dalším výhodným polymerním činidlem, podporujícím uvolňování špíny, je polyester s opakujícími se jednotkami ethylentereftalátovými, obsahující hmotnostně 10 až 15 %
50 ethylentereftalátových jednotek spolu s hmotnostně 90 až 80 % polyoxyethylentereftalátových jednotek, odvozených od polyoxyethylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 300 až 5000 a s molovým poměrem ethylentereftalátových jednotek k polyoxyethylentereftalátovým jednotkám v polymerní sloučenině 2 : 1 až 6 : 1. Jakožto příklady tohoto polymeru se uvádějí obchodně dostupné materiály ZELCON 5126 (společnosti Dupont) a MILEASE T (společnosti ICI). Tyto

polymery a způsoby jejich přípravy jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 702857 (Gosselink, 27. října 1987).

Jiným výhodným polymerním činidlem, podporujícím uvolňování špíny, je sulfonovaný produkt
 5 v podstatě lineárního esterového oligomeru, obsahujícího oligomerní esterovou kostru tereftaloylových a oxyalkylenoxy opakujících se jednotek a koncové podíly kovalentně vázané na kostru, přičemž tato činidla, podporující uvolňování špíny, jsou odvozena od allylalkohol-ethoxylátu, dimethyltereftalátu a 1,2-propylendiolu, přičemž po sulfonaci mají koncové podíly
 10 každého oligomeru středně celkově přibližně 1 až přibližně 4 sulfonátové skupiny. Tato činidla, podporující uvolňování špíny, jsou plně popsána v americkém patentovém spise číslo 4 968451 (J. J. Scheibel) a v americké přihlášce vynálezu číslo 07/474,709, E. P. Gosselink, podané 29.ledna 1990).

Jakožto jiná vhodná činidla, podporující uvolňování špíny, se uvádějí ethylovou nebo
 15 methylovou skupinou začepičkované („capped“) 1,2-propylentereftalát-polyethylentereftalátové polyester, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 711730 (Gosselink a kol., 8. prosince 1987), aniontové odčepičkované oligomerní estery, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 721580 (Gosselink, 26. ledna 1988), přičemž koncové čepičky zahrnují
 20 sulfopolyethoxyskupiny, odvozené od polyethylenglykolu (PEG), blokové polyesterové oligomerní sloučeniny, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 4 702857 (Gosselink, 27. října 1987), mající polyethoxykoncové čepičky obecného vzorce $X-(OCH_2CH_2)_n$, kde znamená n 12 až přibližně 43 a X alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo s výhodou methylovou skupinu.

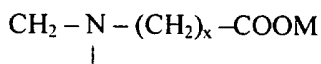
Přídavná činidla, podporující uvolňování špíny, zahrnují činidla, podporující uvolňování špíny,
 25 která jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 4 877896 (Maldonado a kol., 31. října 1989), přičemž jsou popsány aniontové, zvláště sulfoaroylové, na konci začepičkované tereftalátové estery. Tereftalátové estery obsahují nesymetricky substituované oxy-1,2-alkylenoxyjednotky. Jakožto polymery, podporující uvolňování špíny, se v americkém
 30 patentovém spise číslo 4 877896 popisují materiály s polyoxyethylenovými hydrofilními opakujícími se složkami nebo s opakujícími se oxyalkylentereftalátovými jednotkami s 3 atomy uhlíku v alkylenovém podílu (s propylentereftalátovými jednotkami) jakožto shora uvedenými hydrofobními složkami (b)(i). Polymerní činidla, podporující uvolňování špíny, charakterizovaná jedním nebo oběma těmito kritérii, jsou obzvláště výhodná pro včleňování polyhydroxyamidů
 35 mastných kyselin v přítomnosti aniontových povrchově aktivních činidel.

Pokud se činidel podporujících uvolňování špíny používá, jsou obecně obsažena ve hmotnostním množství 0,01 % až přibližně 10,0 %, vztaheno na hmotnost čisticího prostředku, zpravidla ve hmotnostním množství 0,1 až 5 % a především 0,2 až 3,0 %.

Chelatační činidla

Prací prostředky podle vynálezu mohou také popřípadě obsahovat jedno nebo několika
 45 chelatačních činidel železa nebo manganu, jakožto builderová pomocná činidla. Taková chelatační činidla se mohou volit ze souboru, zahrnujícího aminokarboxyláty, aminofosfonáty, polyfunkční substituovaná aromatická chelatační činidla a jejich směsi, všechny dále definované. Bez záměru vázat vynález na nějakou teorii se má zato, že příznivé působení těchto materiálů je způsobeno jejich mimořádnými schopnostmi odstraňovat ionty železa a manganu z pracích
 50 roztoků za vytváření rozpustných chelátů.

Aminokarboxyláty, vhodné jakožto chelatační činidla v čisticích prostředcích pole vynálezu, mají jednu nebo několik, s výhodou alespoň dvě jednotky vzorce



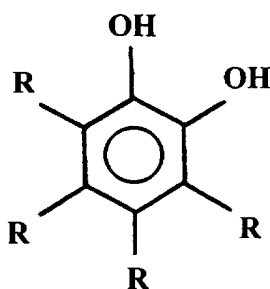
5 kde znamená M atom vodíku, alkalický kov, amonium nebo substituované amonium (například ethanolaminovou skupinu) a x 1 až 3, s výhodou 1. S výhodou tyto aminokarboxyláty neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než 6 atomy uhlíku. Vhodné aminokarboxyláty zahrnují ethylendiamintetraacetáty, N-hydroxyethylendiamintriacetáty, nitrilotriacetáty, ethylendiamin-tetrapropionáty, triethylentetraaminhexaacetáty, diethylentriaminpentaacetáty a ethanoldiglyciny,
10 jejich alkalické soli, amoniové soli, substituované amoniové soli a jejich směsi.

Pro použití jakožto chelatačních činidel v čisticích prostředcích podle vynálezu jsou vhodné rovněž aminofosfonáty, pokud je v čisticích prostředcích povolena alespoň nízká koncentrace fosforu. Sloučeniny s jednou nebo s několika, s výhodou s alespoň dvěma jednotkami vzorce
15



20 kde znamená M atom vodíku, alkalický kov, amonium nebo substituované amonium a x 1 až 3, s výhodou 1, jsou užitečné a zahrnují ethylendiamintetrakis(methylenfosfonáty), nitrilo-tris-(methylenfosfonáty) a diethylentriaminpentakis(methylenfosfonáty). S výhodou tyto aminokarboxyláty neobsahují alkylové nebo alkenylové skupiny s více než 6 atomy uhlíku.

25 Polyfunkční substituovaná aromatická chelatační činidla jsou také užitečná v čisticích prostředcích podle vynálezu. Tato činidla mohou obsahovat sloučeniny obecného vzorce



30 kde alespoň jednou skupinou symbolu R je skupina $-\text{SO}_3\text{H}$ nebo $-\text{COOH}$ nebo její sůl, a jejich směsi. Takováto polyfunkční substituovaná aromatická chelatační a sekvestrační činidla jsou popsána v americkém patentovém spise číslo 3 812 044 (Connor a kol., 21. května 1974). Jakožto výhodné sloučeniny tohoto typu v kyselé formě se uvádějí dihydroxydisulfobenzeny, například 1,2-dihydroxy-3,5-disulfobenzen. Alkalické čisticí prostředky podle vynálezu mohou obsahovat tato činidla ve formě soli s alkalickým kovem, s amoniem nebo substituovaným amoniem
35 (například ve formě monoethanolaminové, diethanolaminové a triethanolaminové soli).

Pokud se chelatačních činidel používá, jsou obecně obsažena ve hmotnostním množství 0,1 % až přibližně 10,0 %, vztaženo na hmotnost čisticího prostředku, s výhodou ve hmotnostním množství 0,1 až 3,0 %, vtaženo na hmotnost čisticího prostředku jako celku.
40

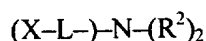
Činidla podporující odstraňování jílovité špíny a bránící její redepozici

45 Prací prostředky podle vynálezu mohou také popřípadě obsahovat polyethylenglykoly, ve vodě ethoxylované aminy, mající schopnost odstraňovat jílovitou špínu a bránit její redepozici.

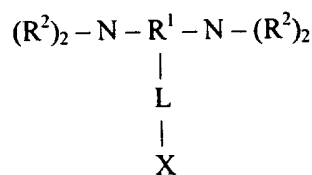
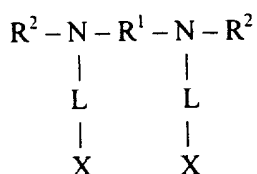
Polyethylenglykolové sloučeniny, vhodné pro práci prostředky podle vynálezu, mají zpravidla molekulovou hmotnost přibližně 400 až 100000, s výhodou přibližně 1000 až přibližně 20000, především 2000 až přibližně 12000 a nejvýhodněji přibližně 4000 až přibližně 8000. Takové sloučeniny jsou obchodně dostupné pod označením Carbowax^R společnosti Carbide, Danbury, Conn.

Ve vodě rozpustné ethoxylované aminy jsou s výhodou voleny z následujících skupin:

1) ethoxylované monoaminy obecného vzorce



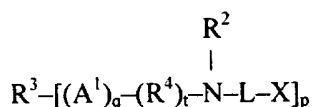
2) ethoxylované diaminy obecného vzorce



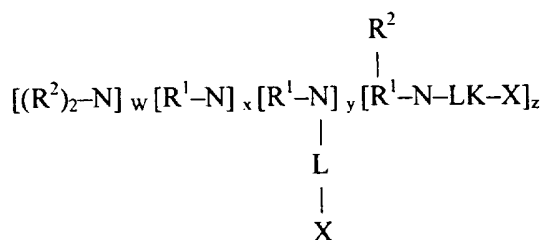
nebo



3) ethoxylované polyaminy obecného vzorce



4) ethoxylované aminové polymery obecného vzorce

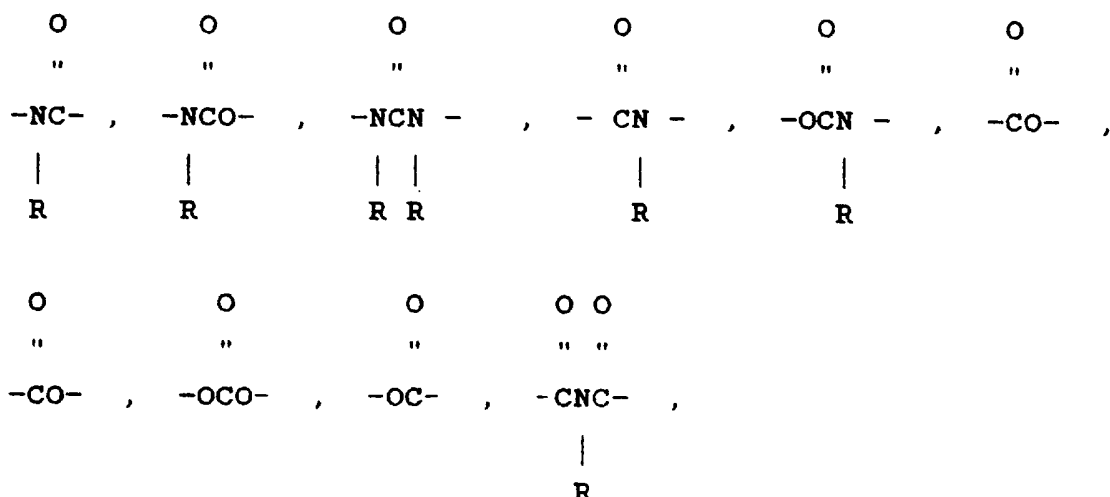


a

5) jejich směsí,

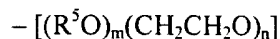
příčemž znamená

A¹ skupinu obecného vzorce



nebo atom kyslíku,

- 5 R atom vodíku nebo alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu,
- 10 R¹ alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou skupinu, alkenylenovou skupinu s 2 až 12 atomy uhlíku, arylenovou skupinu nebo alkarylenovou skupinu nebo oxyalkylenový podíl s 2 až 3 atomy uhlíku a s 2 až 20 oxyalkylenovými jednotkami za podmínky, že se nevytvoří žádné vazby mezi atomem dusíku a atomem kyslíku,
- 15 R² vždy hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, podíl -L-X nebo dvě skupiny symbolu R² dohromady podíl (CH₂)_r, -A²-(CH₂)_s, kde znamená A² atom kyslíku nebo methylenovou skupinu, r 1 nebo 2, s 1 nebo 2 a r + s 3 nebo 4,
- X neiontovou skupinu, aniontovou skupinu nebo jejich směs,
- 20 R³ substituovanou alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu nebo alkenylovou skupinu s 3 až 12 atomy uhlíku, arylovou nebo alkarylovou skupinu, mající substituční polohy,
- 25 R⁴ alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou skupinu, alkenylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, arylenovou skupinu nebo alkarylenovou skupinu nebo oxyalkylenová podíl s 2 až 3 atomy uhlíku a s 2 až 20 oxyalkylenovými jednotkami za podmínky, že se nevytvoří žádné vazby mezi atomem kyslíku a atomem kyslíku nebo atomem dusíku a atomem kyslíku,
- L hydrofilní řetězec, který obsahuje polyoxyalkylenový podíl obecného vzorce



30

kde znamená R⁵ alkylenovou nebo hydroxyalkylenovou skupinu s 3 až 4 atomy uhlíku a m a n takové číslo, aby podíly vzorce -(CH₂CH₂O)_n znamenaly hmotnostně alespoň přibližně 50 % těchto polyoxyalkylenových podílů,

- 35 přičemž v případě monoaminů znamená m 0 až přibližně 4 a n alespoň přibližně 12 a přičemž v případě diaminů znamená m 0 až přibližně 3 a n alespoň přibližně 6, jestliže R¹ znamená alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou nebo alkenylenovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku, a alespoň 3, jestliže R¹ neznámá alkylenovou skupinu, hydroxyalkylenovou nebo alkenylenovou skupinu s 2 až 3 atomy uhlíku; v případě polyaminů a aminových polymerů znamená m 0 až

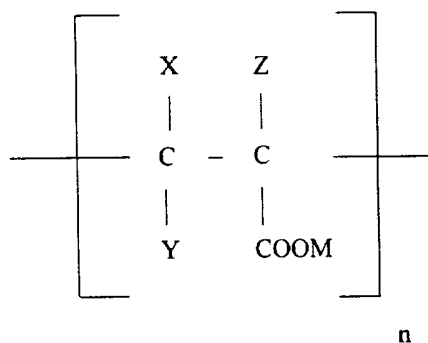
přibližně 10 a n alespoň přibližně 3; p 3 až 8, q 1 nebo 0, t 1 nebo 0 za podmínky, že t znamená 1, jestliže q znamená 1; w 1 nebo 0; x + y + z alespoň 2 a y + z alespoň 2. Nejvýhodnějším činidlem uvolňujícím špínu a bránícím redepozici špíny je ethoxylovaný tetraethylenpentamin. Příklady ethoxylovaných aminů jsou dále popsány v americkém patentovém spise číslo 4 597898 (VanderMeer, 1. června 1986). Jinou skupinou výhodnou se zřetelem na odstraňování a redepozici špíny jsou kationtové sloučeniny, popsané v evropské přihlášce vynálezu, zveřejněné 27. června 1984 (Oh a Gosselink). Jiná činidla, podporující uvolňování špíny a bránící její redepozici, jsou ethoxylované aminové polymery, popsané v evropské přihlášce vynálezu číslo 111 984, zveřejněné 27. června 1984 (Gosselink), dále obojetné polymery, popsané v evropské přihlášce vynálezu číslo 112 592, zveřejněné 4. června 1984 (Gosselink) a aminosy, popsané v americkém patentovém spise číslo 4 548744 (Connor, 22. října 1985).

V čisticích prostředcích podle vynálezu se může použít také jiných činidel podporujících odstraňování částicové špíny a/nebo bránících redepozici špíny. Takovými jinými výhodnými činidly jsou například karboxymethylcelulózy. Taková činidla jsou v oboru dobře známa.

Polymerní dispergační činidla

V pracích prostředcích podle vynálezu se mohou s výhodou používat polymerní polykarboxylátová dispergační činidla. Tato činidla mohou napomáhat při odstraňování vápenaté a hořečnaté tvrdosti vody. Mohou podporovat působení builderů podobně jako polykarboxyláty. Jakkoliv není záměrem jakékoliv omezení na nějakou teorii, je domněnka, že polymerní dispergační činidla podporují užité charakteristiky detergentních builderů, pokud se jich používá s jinými buildery (včetně nízkomolekulárních polykarboxylátů) inhibicí krystalového růstu, peptizací uvolňované částicové špíny a antiredepozicí.

Polykarboxylátové materiály, kterých se používá jakožto polymerních dispergačních činidel v čisticích prostředcích podle vynálezu, jsou polymery nebo kopolymery, které obsahují hmotnostně alespoň přibližně 60 % segmentů obecného vzorce



kde X, Y a Z jsou voleny vždy ze souboru, zahrnujícího atom kyslíku, methylovou skupinu, karboxyskupinu, karboxymethylovou skupinu, hydroxyskupinu a hydroxymethylovou skupinu; soliturní kationt, a n znamená přibližně 30 až přibližně 400. S výhodou znamená X atom vodíku nebo hydroxyskupinu, Y atom vodíku nebo karboxyskupinu, Z atom vodíku a M atom vodíku, alkalický kov, amoniiovou skupinu nebo substituovanou amoniiovou skupinu.

Polymerní karboxylátové materiály tohoto typu se mohou připravovat polymerací nebo kopolymerací vhodných nenasycených monomerů, s výhodou ve formě jejich kyseliny. Nenasycené monomerní kyseliny, které mohou být polymerovány na formu vhodného polymerního polykarboxylátu, zahrnují kyselinu akrylovou, maleinovou (nebo maleinanhydrid),

fumarovou, itakonovou, akonitovou, mesakonovou, citrakonovou a methylenmalonovou kyselinu. Přítomnost v polymerních karboxylátech monomerních segmentů, prostých karboxylátových podílů, jako jsou například vinylmethyletherové, styrenové, ethylenové a podobné segmenty, je vhodná za předpokladu, že takové segmenty tvoří hmotnostně více než 40 %.

Obzvláště vhodné polymerní karboxyláty se mohou odvodit od akrylové kyseliny. Takové polymery na bázi akrylové kyseliny, které jsou užitečné podle vynálezu, jsou ve vodě rozpustné soli polymerované akrylové kyseliny. Střední molekulová hmotnost takových polymerů v kyselinové formě je s výhodou přibližně 2000 až přibližně 10 000, zvláště přibližně 4000 až přibližně 7000 a především 4000 až 5000. Jakožto ve vodě rozpustné soli takových polymerů kyseliny akrylové se příkladně uvádějí soli alkalických kovů, amoniové a substituované amoniové soli. Rozpustné polymery tohoto typu jsou o sobě známými materiály. Užitečné polyakryláty tohoto typu pro použití v čisticích prostředcích podle vynálezu jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 3 308 067 (Diehl, 3. března 1967).

Kopolymerů na akryl/melainové bázi se také může použít jakožto výhodných složek dispergačních/antiredepozičních činidel. Taková činidla zahrnují ve vodě rozpustné soli kopolymerů kyseliny akrylové a kyseliny maleinové. Střední molekulová hmotnost takových kopolymerů v kyselé formě je s výhodou přibližně 5000 až 100 000, zvláště přibližně 6000 až 60 000 a především přibližně 7000 až 60 000. Poměr akrylátových k maleátovým segmentům v takových kopolymerech je obecně přibližně 30 : 1 až přibližně 1 : 1, zvláště přibližně 10 : 1 až 2 : 1. Ve vodě rozpustné soli takových kopolymerů kyseliny akrylové a kyseliny maleinové mohou zahrnovat například soli alkalických kovů, amoniové a substituované amoniové soli. Rozpustné kopolymery akrylátů a maleinátů tohoto typu jsou známy a jsou popsány v evropské přihlášce vynálezu 66915, zveřejněné 15. prosince 1982.

Jiným polymerním materiálem, který se může včleňovat do čisticích prostředků podle vynálezu, je polyethylenglykol (PEG). Polyethylenglykol může vykazovat dispergační působení a zároveň působit jakožto činidlo odstraňující částicovou špínu a bránící její redepozici. Molekulová hmotnost takových polyethylenglykolů je pro tento účel přibližně 500 až přibližně 100 000, s výhodou přibližně 1000 až přibližně 50 000, především však přibližně 1500 až přibližně 10 000.

Zjasňovací činidla

Jakékoliv opticky zjasňující činidlo nebo jiné zjasňující činidlo nebo bělicí činidlo se může včleňovat do čisticích prostředků podle vynálezu.

Volba zjasňovacího činidla pro čisticí prostředky podle vynálezu závisí na různých faktorech, jako jsou například typ čisticího prostředku, povaha ostatních obsažených složek v čisticím prostředku, teplota prací lázně, stupeň míchání a poměr praného materiálu k velikosti nádoby.

Volba zjasňovacího činidla závisí na typu čištěného materiálu, jako je například bavlna, syntetické vlákno. Jelikož většina pracích prostředků se používá k čištění nejrozličnějších textilií, má prací prostředek obsahovat směs zjasňovacích činidel, která je účinná pro různé typy textilií. Je ostatně důležité, aby jednotlivé složky takové směsi zjasňovacích činidel byly kompatibilní.

Obchodní zjasňovací činidla, kterých může být použito pro čisticí prostředky podle vynálezu se mohou klasifikovat na podskupiny, které zahrnují (bez záměru jakéhokoliv omezení) deriváty stilbenu, pyrazolinu, kumarinu, karboxylové kyseliny, methincyaninů, dibenzothiofen-5,5-dioxidu, azolů, pětičlenných a šestičlenných heterocyklů a jiná směsná činidla. Příklady takových zjasňovacích činidel jsou uvedeny v publikaci „The Production and Application

of Fluorescent Brightening Agents“ (Produkce a použití fluorescenčních zjasňovacích činidel), M. Zahradnik, publikoval John Wiley & Sons, New York (1982).

5 Jakožto stilbenové deriváty, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu, se bez záměru o jakékoliv omezení příkladně uvádějí: deriváty bis(triazinyl)aminostilbenů, bisacylaminoderiváty stilbenu, triazolové deriváty stilbenu, oxadiazolové deriváty stilbenu, oxazolové deriváty stilbenu a styrylové deriváty stilbenu.

10 Určité deriváty bis(triazinyl)aminostilbenu, které mohou být užitečné v čisticích prostředcích podle vynálezu, mohou být připraveny ze 4,4 diaminstilben-2,2'-disulfonové kyseliny.

Jakožto kumarinové deriváty, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu, se bez záměru o jakékoliv omezení příkladně uvádějí: deriváty substituované v poloze 3, v poloze 7 a v poloze 3 a 7.

15 Jakožto deriváty karboxylové kyseliny, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu, se bez záměru o jakékoliv omezení příkladně uvádějí: deriváty kyseliny fumarové, deriváty kyseliny benzoové, deriváty kyseliny p-fenylen-bis-akrylové, deriváty kyseliny naftalendikarboxylové, deriváty heterocyklické kyseliny a deriváty skořicové kyseliny.

20 Deriváty kyseliny skořicové, kterých se může použít v čisticích prostředcích podle vynálezu, se mohou dále dělit na skupiny, které bez záměru o jakékoliv omezení zahrnují: deriváty kyseliny skořicové, styrylazoly, styrylbenzofurany, styryloxadiazoly, styryltriazoly a styrylpolyfenyly, jak je uvedeno na str. 77 shora uvedené Zahradnikovy publikace.

25 Styrylazoly se mohou dále dělit na podskupiny, které zahrnují styrylbenzoxazoly, styrylimidazoly a styrylthiazoly, jak je uvedeno na str. 78 shora uvedené Zahradnikovy publikace.

30 Uvedené tři podtřídy zjasňovacích činidel nejsou ovšem vyčerpávajícím přehledem podtříd, do kterých mohou být styrylazoly zařazeny.

35 Opticky zjasňující činidla jsou deriváty dibenzothiofen-5,5-dioxidu, popsaného na str. 741 až 749 publikace The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, svazek 3, a na str. 737 a 750 (John Wiley & Sons, Inc., 1962), přičemž je zahrnut 5,5-dioxid 3,7-diamino-dibenzothiofen-2,8-disulfonové kyseliny.

40 Jakožto opticky zjasňující činidla se uvádějí azoly, které jsou deriváty pětičlenných heterocyklů. Tyto sloučeniny se dále dělí na podtřídu monoazolů a bisazolů. Příklady monoazolů a bisazolů jsou uvedeny v citované publikaci Kirk-Othmer.

45 Ještě dalšími opticky zjasňujícími činidly jsou deriváty šestičlenných heterocyklů, popsaných v citované publikaci Kirk-Othmer. Příklady takových činidel zahrnují opticky zjasňující činidla, odvozená od pyridinu, a opticky zjasňující činidla, odvozená od 4-aminonaftalamidu.

50 Vedle již shora popsaných opticky zjasňujících činidel se mohou použít nejrůznější další činidla. Příklady takových dalších možných opticky zjasňujících činidel jsou uvedeny na str. 93 až 95 shora uvedené Zahradnikovy publikace a zahrnují 1-hydroxy-3,6-8-pyrentrisulfonovou kyselinu, 2,4-dimethoxy-1,3,5-triazin-6-yl-pyren, 4,5-difenyylimidazolondisulfonovou kyselinu a deriváty pyrazolinchinolinu.

Další specifické příklady opticky zjasňujících činidel jsou uvedeny v americkém patentovém spise číslo 4 790856 (Wixon, 13. prosince 1988). Jakožto taková opticky zjasňující činidla se

uvádějí produkty řady PhorwhiteTM společnosti Verona. Jakožto další opticky zjasňující činidla se dále uvádějí: Tinopal UNPA, Tinopal CBS a Tinopal 5BM společnosti Ciba-Geigy; Arctic White CC a Arctic White CWD společnosti Hilton Davis, Itálie; 2-(4-styrylphenyl)-2H-naftol-[1,2-d]triazoly; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilbeny; 4,4'-bis(styryl)bisfenyl a y-aminokumariny. Jakožto specifické příklady těchto opticky zjasňujících činidel se uvádějí 4-methyl-7-diethylaminokumarin; 1,2-bis(-benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-difenylypyrazoliny; 2,5-bis-(benzoxazol-2-yl)thiofen; 2-styrylnaft[1,2-d]oxazol a 2-(stilben-4-yl)-2H-nafto[1,2-d]-triazol.

- 10 Další opticky zjasňující činidla, kterých lze použít v pracích prostředcích podle vynálezu, jsou popsány v patentovém spise US číslo 3 646015 (Hamilton, 29. února 1972).

Další složky

- 15 Čisticí prostředek podle vynálezu může obsahovat další složky, vhodné pro čisticí prostředky, včetně například jiných povrchově aktivních činidel, nosičů, hydrotropních přísad, pomocných přísad, barviv, pigmentů a rozpouštědel pro kapalně prostředky.

- 20 Kapalně čisticí prostředky mohou obsahovat vodu a jiná rozpouštědla jakožto nosiče. Vhodné jsou nízkomolekulární primární a sekundární alkoholy, jako jsou například methanol, ethanol, propanol a isopropanol. Jednomocné alkoholy jsou výhodné pro solubilizační povrchově aktivní činidla, může se však používat také polyolů, obsahujících 2 až přibližně 6 atomů uhlíku a 2 až přibližně 6 hydroxylových skupin (jako jsou například propylenglykol, ethylenglykol, glycerin a 1,2-propandiol).

- 30 Prací prostředky podle vynálezu se s výhodou formulují tak, aby v průběhu použití ve vodné čisticí operaci měla prací lázeň hodnotu pH přibližně 6,5 až přibližně 11, s výhodou přibližně 7,5 až přibližně 10,5. Kapalně čisticí prostředky mají hodnotu pH s výhodou přibližně 7,5 až přibližně 9,5, s výhodou přibližně 7,5 až přibližně 9,0. Způsoby řízení hodnoty pH a doporučená množství zahrnují použití například pufrů, alkálií a kyselin, jak je pracovníkům v oboru obecně známo.

- 35 Vynález se rovněž týká způsobu čištění substrátů, jako jsou například vlákna, látky, tvrdé povrchy a kůže, uváděním takového substrátu do styku s čisticím prostředkem, obsahujícím hmotnostně alespoň přibližně 1 % povrchově aktivního činidla a alespoň 1 % polyhydroxyamidu masné kyseliny, přičemž (a) takový čisticí prostředek také obsahuje (i) pění potlačující množství činidla, omezujícího pění nebo (ii) hmotnostně alespoň 1 %, s výhodou přibližně 3 až přibližně 30 % povrchově aktivního činidla, voleného ze souboru, zahrnujícího 40 alkylethoxyláty, alkylethoxylované sulfáty, alkylestersulfonáty a jejich směsi, přičemž hmotnostní poměr alkylsulfátového povrchově aktivního činidla k polyhydroxyamidu masné kyseliny je přibližně 1 : 10 až přibližně 10 : 1 nebo s výhodou ve shora uvedeném hmotnostním poměru, nebo přičemž (b) takový čisticí prostředek obsahuje alkylsulfátové povrchově aktivní činidlo a polyhydroxyamid masné kyseliny obecného vzorce I, kde znamená R¹ methylovou 45 skupinu, R² alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 9 až 17 atomy uhlíku a Y skupinu, odvozenou od redukujícího cukru, s výhodou glykosidovou a především glukosidovou skupinu, přičemž hmotnostní poměr alkylsulfátu k polyhydroxamidu masné kyseliny je přibližně 1,25 : 1 až přibližně 1 : 6, s výhodou přibližně 1,25 : 1 až přibližně 1 : 6 a především přibližně 1,25 : 1 až přibližně 1 : 1,25. S výhodou se čištění provádí za míchání, které čištění podporuje. Vhodnými 50 prostředky pro takové míchání jsou tření rukou, avšak s výhodou použití kartáčku, houbičky, hadříku nebo jiného čisticího zařízení, automatické pračky na prádlo nebo automatické myčky nádobí.

Vynález objasňují, nijak však neomezují, následující příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

- 5 N-methyl,1-deoxyglucityllaureamidové povrchově aktivní činidlo, používané podle následujících příkladů, se připravuje tímto způsobem:

Jakkoliv pracovník v oboru může obměňovat konfiguraci aparatury, obsahuje vhodné zařízení pro přípravu čtyřhrdlovou baňku o obsahu tří litrů, vybavenou motorkem poháněným lopatkovým míchadlem a teploměrem dostatečné délky, aby byl ve styku s reakční směsí. Druhá 10 dvě hrdla baňky jsou opatřena bočním ramenem pro vyplachování dusíkem a bočním ramenem s velkou světlostí (pozor: boční rameno o velké světlosti je důležité v případě velmi rychlého vývoje methanolu), ke kterému je připojen účinný sběrný kondenzátor a vakuový výstup. Vakuový výstup je spojen se zdrojem dusíku a s vakuometrem a s odsavačem a se 15 zachycovačem. Vyhřívací 500 wattový plášť s řízením teploty pomocí regulačního transformátoru („Variac“), použitý k zahřívání reakce, je umístěn na laboratorním přípravku tak, že ho lze snadno zvedat nebo spouštět k dalšímu řízení teploty reakce.

20 N-methylglukamin (195 g, 1,0 mol, Aldrich, M4700-0) a methyllaurát (Procter & Gamble CE 1270, 220,9 g, 1,0 mol) se vnesou do baňky. Směs pevné a kapalné látky se zahřívá za míchání a vymývání dusíkem k vytvoření taveniny (přibližně 125 minut). Když teplota taveniny dosáhne 145 °C, přidá se katalyzátor (bezvodý práškový uhličitán sodný, 10,5 g, 0,1 mol, J. T. Baker). Zastaví se promývání dusíkem a odsávač a výstup dusíku se nastaví k získání vakua 16,95 kPa. Od této chvíle se reakční teplota udržuje na 150 °C nastavením Variacu a/nebo zvyšováním nebo 25 spouštěním pláště.

V průběhu sedmi minut se první methanolové bublinky ukáží na menisku reakční směsi. Pak nastává brzy bouřlivá reakce. Methanol se oddestilovává, dokud se vytváří. Vakuum se nastaví na přibližně 33,86 kPa. Vakuum se zvyšuje přibližně následovně (v kPa po dobu danou 30 v minutách): 33,86 kPa po 3 minuty, 67,72 kPa po 7 minut, 84,65 po 10 minut. Po jedenácti minutách od začátku vytváření methanolu se zahřívání a míchání přeruší současně s určitým pěněním. Produkt se ochladí a nechá se ztuhnout.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují, nijak ho však neomezují. 35

Příklad 1 až 6

40 Tyto příklady objasňují čisticí prostředky, obsahující alkylsulfáty a polyhydroxyamidy mastných kyselin pro praní za teplot s výhodou nad 40 °C za koncentrace pracího prostředku 6000 až 8000 ppm, vztaženo na hmotnost prací lázně.

	Základní granule	1	2	3
	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	4,6	4,6	—
45	C ₁₆₋₁₈ alkylsulfát	2,4	2,4	2,4
	lineární C ₁₂ alkylbenzensulfonát	—	—	7,6
	C ₁₆₋₁₈ alkylethoxylát (11 mol)	1,1	1,1	1,1
	akrylát/maleátový kopolymer			
	(molekulová hmotnost 60000)	4,3	5,6	4,3
50	zeolit	22,0	24,0	21,3
	voda a směs složek	9,4	9,2	10,1

Příměs a nástřik				
	N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokoamid	7,0		
	N-methyl-N-1-deoxyglucityloleamid	7,0		4,0
	citrát sodný	8,0	–	8,0
5	uhličitan sodný	17,5	17,3	17,5
	silikát sodný ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,6$)	3,5	3,0	3,5
	parfém	0,4	0,4	0,4
	silikonová kapalina	0,5	0,5	0,5
	směs složek (plnidlové soli, enzymy, bělidla,			
10	polymery napomáhající uvolňování špíny			
	a podobně)	19,3	26,8	19,4
	celkem	100,0	100,0	100,0
Čisticích prostředků podle příkladu 1 až 3 se s výhodou používá za koncentrace přibližně 6000 ppm, vztaženo na hmotnost prací lázně, za teploty přibližně 30 až 95 °C. Tyto čisticí prostředky se připravují suspendováním složek pro základní granule a jejich sušením rozprašováním na konečný hmotnostní obsah vlhkosti 9 %. Zbylé suché práškové nebo granulované složky se přimísí při rozprašovací konečných kapalných složek.				
15				
20	Základní granule	4	5	6
	lineární C_{12} alkylbenzensulfonát	5,9	–	–
	N-methyl-N-1-deoxyglucitylamid			
	mastných kyselin loje	–	–	7,1
	C_{14-15} alkylsulfát	–	5,9	5,9
25	C_{16-18} alkylsulfát	2,5	2,5	2,5
	zeolit	20,5	14,0	20,5
	polyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	3,9	3,9	3,9
	citrát sodný	–	6,0	–
	uhličitan sodný	12,7	16,0	12,7
30	voda a směs složek	8,1	8,2	8,7
	Příměs a nástřik			
	N-methyl-N-1-deoxyglucityllauramid	7,1	–	–
	N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokoamid	–	6,6	–
	směs složek (plnidlové soli, enzymy, bělidla,			
35	polymery napomáhající uvolňování špíny			
	a podobně)	39,3	36,9	38,7
	celkem	100,0	100,0	100,0

Příklady 4 až 6 dokládají standardní granulované čisticí prostředky pro vysoké nároky pro teploty praní přibližně 30 až přibližně 95 °C při koncentraci 8000 ppm, vztaženo na hmotnost prací lázně. Tyto čisticí prostředky se připravují suspendováním složek pro základní granule a jejich sušením rozprašováním na konečný hmotnostní obsah vlhkosti 10 až 13 %. Zbylé suché práškové složky, jako bělicí činidla, aktivátory a jiné pomocné látky, se přimísí a nastříkají se kapaliny, jako jsou parfém, neiontová povrchově aktivní činidla nebo kapalina k potlačování pění.

Příklad 7 až 20

Tyto příklady dokládají granulované čisticí prostředky pro vysoké nároky, obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, alkylsulfáty a činidla potlačující pění.

		8	9	10
	Základní granule			
	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	10,1	11,3	–
5	C ₁₄₋₁₅ alkylethoxy(2,25)sulfát	–	5,6	–
	C ₁₂₋₁₈ alkylsulfát	–	–	16,9
	lineární C ₁₂ alkylbenzensulfonát	10,1	–	–
	N-methyl-N-1-deoxyglucityl- kokoamid	2,4	5,6	5,6
10	zeolit A	18,8	18,8	30,1
	citrát sodný	11,3	11,3	–
	uhličitan sodný	16,9	16,9	16,9
	silikát sodný	2,5	2,5	2,5
	síran sodný	15,0	15,1	15,1
15	mastná kyselina loje	1,1	1,1	–
	směs složek	3,2	2,7	4,4
	Příměs a nástřík			
	různé	3,5	3,5	2,5
	vložky potlačující pění *	–	0,5	1,0
20	zbylá voda	5,0	5,0	5,0
	celkem	100,0	100,0	100,0

* vložky potlačující pění obsahují přibližně 5 %
zapouzdřené ve vložce, obsahující primární polyeth.
8000) v množství více než 80 % a menší množství p

ze oxid křemičitý/silikonový olej,
ykol („PEG“ molekulová hmotnost
že ve vodě rozpustných složek

Čisticí prostředky podle příkladu 7 až 10 jsou př
v množství přibližně 1400 ppm, vztaheno na hmotnost p

prostředků pro výhodné použití
zně, při teplotě lázně kolem 50 °C.

Čisticí prostředky podle shora uvedených příkladů
složek granulí ve formě suspenze a rozprašovacím suš
8 %. Zbylé suché složky se smíchají ve formě granul
rozprašovacím sušením, v rotačním bubnovém míšiči
35 aktivní činidla a parfém) se na ně nastříkají.

pravují kombinováním základních
a zbytkovou vlhkost přibližně 4 až
prášku s granulemi, připravenými
alné složky (neiontová povrchově

	Základní granule	12
	lineární C ₁₂ alkylbenzensulfonát	–
40	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	–
	mastné kyseliny loje	3,0
	zeolit A	19,8
	polyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	4,5
	polyethylenglykol (molekulová hmotnost 8000)	2,0
45	silikát sodný (SiO ₂ /Na ₂ O = 1,6)	2,0
	uhličitan sodný	15,0
	síran sodný	6,0
	směs složek	1,0

	Příměs a nástřík			
	detergenční částice podle příkladu 29	14,3	–	
	detergenční částice podle příkladu 30	–	30,0	
	zeolit A	5,0	5,0	
5	citrát sodný	5,0	–	
	vločky potlačující pění *	0,5	0,5	
	různé	7,1	5,0	
	zbylá voda	7,8	6,2	
	celkem	100,0	100,0	
10	* vločky potlačující pění obsahují přibližně 5 % disperze oxid křemičitý/silikonový olej, zapouzdřené ve vločce, obsahující primární polyethylenglykol („PEG“ molekulová hmotnost 8000) v množství více než 85 % a 10 % mastných kyselin loje			
15	Čisticí prostředky podle příkladu 11 a 12 se s výhodou používají v množství přibližně 1000 ppm, vztaženo na hmotnost lázně, při teplotě kolem 50 °C. Připravují se suspendováním a rozprašováním složek základní granule na obsah zbytkové vlhkosti 7 až 10 % a míšením se zbylými složkami a nastříkáním kapalných složek.			
20	Základní granule	13	14	15
	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	4,3	6,0	–
	C ₁₆₋₁₈ mastné kyseliny	2,2	–	2,2
	zeolit A	7,0	7,0	7,0
	polyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	3,3	3,3	3,3
25	polyethylenglykol (molekulová hmotnost 8000)	1,3	1,3	1,3
	uhličitan sodný	10,7	10,7	10,7
	síran sodný	5,0	5,0	5,0
	silikát sodný (SiO ₂ /Na ₂ O = 1,6)	5,0	5,0	5,0
	směs složek	7,1	7,1	7,1
30	Příměs a nástřík			
	Zeolit A	5,0	5,0	5,0
	N–methyl–N–1–deoxyglucitylkokoamid	–	6,4	6,4
	detergenční částice podle příkladu 28	21,3	–	–
	C ₁₂₋₁₈ alkylsulfát	–	13,1	13,1
35	C ₁₂₋₁₈ alkylethoxy(2,25)sulfát	–	–	6,0
	vločky potlačující pění *	–	1,0	0,5
	případné složky	17,2	17,2	16,5
	C ₁₂₋₁₃ alkylethoxylát (6,5 mol)	2,0	2,0	2,0
	parfém	0,5	0,5	0,5
40	voda a různé	8,2	9,4	8,4
	celkem	100,0	100,0	100,0
45	* vločky potlačující pění obsahují přibližně 5 % disperze oxid křemičitý/silikonový olej, zapouzdřené ve vločce, obsahující primární polyethylenglykol („PEG“ molekulová hmotnost 8000) v množství více než 80 % a menší množství popřípadě ve vodě rozpustných složek			

Čisticí prostředky podle příkladu 13 až 15 představují kondenzované prostředky a připravují se suspendováním a rozprašováním složek základní granule na obsah zbytkové vlhkosti 5 % a míšením se zbylými granulovanými nebo práškovými složkami. Směs se napráší na kapalně složky. Prostředek je určen k použití v koncentraci 1000 ppm, vztaženo na hmotnost

50 prací lázně a pro teplotu prací lázně kolem 30 °C.

	Základní granule	16	17
	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	–	4,6
	C ₁₆₋₁₈ alkylsulfát	2,4	2,4
	lineární C ₁₂ alkylbenzensulfonát	7,6	–
5	C ₁₆₋₁₈ alkylethoxylát (11 mol)	1,1	1,1
	mastné kyseliny loje	1,1	1,1
	zeolit	21,3	22,0
	akrylát/maleátový kopolymer (molekulová hmotnost 60000)	4,3	5,6
10	voda a směs složek	10,1	9,2
	Příměs a nástřik		7,0
	N-methyl-N-l-deoxyglucitylkokoamid		–
	N-methyl-N-l-deoxyglucitylamid	4,0	–
	mastných kyselin loje		
15	citrát sodný	8,0	–
	uhličitan sodný	17,5	17,3
	silikát sodný (SiO ₂ /Na ₂ O = 1,6)	3,5	3,0
	parfém	0,4	0,4
	silikonová kapalina	0,5	0,5
20	směs složek (plnidlové soli, enzymy, bělidla, buildery a podobně)	18,3	25,7
	celkem	100,0	100,0

Čisticích prostředků podle příkladu 16 až 17 se s výhodou používá za koncentrace přibližně 6000 ppm, vztaženo na hmotnost prací lázně, za teploty přibližně 30 až 95 °C. Tyto čisticí prostředky se připravují suspendováním složek pro základní granule a jejich sušením rozprašováním na konečný hmotnostní obsah vlhkosti 9 %. Zbylé suché práškové nebo granulované složky se smísí v rotačním mísicím bubnu a nastříkají se konečné kapalné složky.

30	Základní granule	18	19	20
	lineární C ₁₂ alkylbenzensulfonát	5,9	–	–
	N-methyl-N-l-deoxyglucitylamid			
	mastných kyselin loje	–	–	7,1
	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	–	5,9	5,9
35	C ₁₆₋₁₈ alkylsulfát	2,5	2,5	2,5
	zeolit	20,5	14,0	20,5
	mastné kyseliny loje	1,1	1,1	–
	polyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	3,9	3,9	3,9
	citrát	–	6,0	–
40	uhličitan sodný	12,7	15,6	12,7
	voda a směs složek	8,1	8,2	8,7
	Příměs a nástřik			
	N-methyl-N-l-deoxyglucityllaureamid	7,1		
	N-methyl-N-l-deoxyglucitylkokoamid	–	7,1	–
45	parfém	0,4	0,4	0,4
	silikonová kapalina	1,0	0,5	0,5
	směs složek (plnidlové soli, enzymy, bělidla, buildery a podobně)	36,8	34,8	37,8
	celkem	100,0	100,0	100,0

Čisticí prostředky podle příkladu 18 až 20 jsou granulované čisticí prostředky pro vysoké nároky, určené pro použití v množství přibližně 8000 ppm, vztaženo na hmotnost lázně, při teplotě kolem 30 až 95 °C. Připravují se suspendováním a rozprašováním sušením složek základní granule na obsah zbytkové vlhkosti 10 až 13 % a míšením se zbylými suchými

složkami, jako jsou bělicí činidla, aktivátory a další pomocné složky a nastříkáním kapalných složek, jako jsou parfém, neiontová povrchově aktivní činidla a činidla, potlačující pění.

5 Příklad 21 až 27

Následující příklady objasňují kapalně čisticí prostředky pro vysoké nároky, obsahující alkylsulfáty a polyhydroxyamidy mastných kyselin.

10	Složky	21	22	23	24
	C ₁₂₋₁₄ alkylsulfát	12,9	12,9	9,0	11,5
	N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokamid	8,4	—	8,4	—
	N-methyl-N-1-deoxyglucityloleamid	—	8,4	—	—
	kyselina olejová	1,8	1,8	3,5	2,0
15	kyselina citronová	4,1	4,1	10,0	9,0
	kyselina dodecyljantarová	11,1	11,1	4,0	5,0
	silikonový olej	0,2	0,2	0,2	0,2
	různé (například rozpouštědla, enzymy, zjasňovače, stabilizátory, pufr)	16,1	16,1	16,6	17,7
20	voda	45,5	45,5	48,3	48,1
	celkem	100,0	100,0	100,0	100,0

Čisticích prostředků podle příkladu 21 až 24 se s výhodou používá v množství přibližně 12 000 ppm, vztaženo na hmotnost prací lázně, při teplotě 30 až 95 °C.

25	Složky	25	26	27
	N-methyl-N-1-deoxyglucitylkoamid	4,2	3,1	3,1
	N-methyl-N-1-deoxyglucityloleamid	—	—	—
	C ₁₄₋₁₅ alkylethoxy(2,5)sulfát	8,4	6,1	—
30	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	4,2	3,1	—
	C ₁₂₋₁₈ alkylethoxylát	—	—	6,2
	C ₁₂₋₁₄ alkylsulfát	—	—	3,1
	C ₁₂₋₁₄ alkylethoxylát	3,4	—	—
	dodecyltrimethylamoniumchlorid	0,5	—	—
35	dodecylsukcinát	—	—	5,0
	citrát	3,4	—	15,0
	TMS/TDS (80/20)*	3,4	—	—
	C ₁₂₋₁₄ mastná kyselina	3,0	—	—
	oxydisukcinát	—	20,0	—
40	ethoxylovaný tetraethylenpentamin	1,5	—	—
	polyakrylát (molekulová hmotnost 4500)	—	1,5	1,5
	směs složek (enzymy, zjasňovače, činidla podporující uvolňování špíny, stabilizátory a další)	15,3	14,9	14,9
	voda	52,7	51,2	51,2
45	celkem	100,0	100,0	100,0

* TMS/TDS je systém tartrátmonosukcinát/tartrátdisukcinát

Čisticích prostředků podle příkladu 25 až 27 se s výhodou používá v množství přibližně 2000 ppm, vztaženo na hmotnost prací lázně o teplotě pod přibližně 50 °C.

Čisticí prostředky podle příkladu 21 až 27 se připravují míšením nevodného rozpouštědla, vodné pasty nebo roztoku povrchově aktivních činidel, roztavených mastných kyselin, vodných roztoků polykarboxylátových builderů a jiných solí, vodného ethoxylovaného tetraethylenpentaminu,

pufrů, alkálií a zbylé vody. Hodnota pH se upraví použitím buď vodného roztoku kyseliny citronové nebo vodného roztoku hydroxidu sodného na přibližně 8,5. Po nastavení hodnoty pH se přidají konečné složky, jako jsou činidla, podporující uvolňování špíny, enzymy, barviva a parfémů a směs se míchá až do dosažení jednotné fáze.

5

Příklad 28 až 30

Následující příklady objasňují detergentní částice, obsahující alkylsulfát a polyhydroxyamidy mastných kyselin, vhodné pro přímé přidávání do granulovaných čisticích prostředků pro vysoké nároky.

	Složky	28	29	30
	C ₁₂₋₁₄ alkylsulfát	75,0	—	—
15	C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát	—	65,0	83,0
	N-methyl-N-1-deoxyglucitylkokoamid	18,7	21,7	12,0
	různé	1,3	8,3	—
	zbylá voda a různé	5,0	5,0	5,0
	celkem	100,0	100,0	100,0

20

Detergentní částice podle příkladu 28 až 30 se připravují míšením taveniny polyhydroxyamidu mastné kyseliny při teplotě 70 až 100 °C do alkylsulfátové pasty. Produkt se pak nechá vysušit na zbytkovou vlhkost nižší než 5 % a nakonec se mele na průměr částic přibližně 0,1 až 1,0 mm.

25

Příklad 31

Podle alternativního způsobu přípravy polyhydroxyamidů mastné kyseliny se postupuje následujícím způsobem.

30

Použije se reakční směs, obsahující 84,87 g methylesteru mastné kyseliny (dodavatel Procter & Gamble, methylester CE1270), 75,00 g N-methyl-D-glukaminu (dodavatel Aldrich Chemical Company M4700-0), 1,04 g methoxidu sodného (dodavatel: Aldrich Chemical Company 16,499-2) a 68,51 g methylalkoholu (hmotnostně 30 % vztaženo na reakční směs). Reakční nádoba má standardní vybavení pro zpětný tok, sušicí trubku, kondenzátor a míchací tyčinku. Při tomto způsobu se směšuje N-methylglukamin s methanolem za míchání v prostředí argonu a zahřívání se začíná s dobrým mícháním (míchací tyčinka, zpětný tok). Po 15 až 20 minutách má roztok žádanou teplotu a přidá se ester a methoxid sodný jakožto katalyzátor. Vzorky se periodicky odebírají k monitorování průběhu reakce, přičemž se roztok dokonale vyčechá za 63,5 minut. Soudí se, že v této chvíli je reakce prakticky kompletní. Reakční směs se udržuje na teplotě zpětného toku po dobu 4 hodin. Získaná reakční směs váží 156,16 g. Po vakuovém vysušení je celkový výtěžek 106,92 g granulovaného vyčištěného produktu, který lze snadno rozdrtit na malé částčky. Procentový výtěžek není vypočten na této bázi, jelikož odebírání vzorků v průběhu reakce celkový výtěžek ovlivňuje. Reakce se může provádět hmotnostně při 80% a 90% koncentraci reakčních složek po dobu až 6 hodin, za získání produktu při mimořádně nízkém vytváření vedlejšího produktu.

45

Následující text není míněn jako omezení vynálezu, nýbrž pouze jako jeho další objasnění technologických hledisek, která musí brát v úvahu pracovník v oboru při výrobě nejrůznějších čisticích prostředků za použití polyhydroxyamidů mastných kyselin.

50

Je jasné, že polyhydroxyamidy mastných kyselin jsou pro svoji amidickou vazbu nestálé za vysoce zásaditých nebo vysoce kyselých podmínek. Jakkoliv se může tolerovat určitý rozklad, je

- výhodné, aby tyto materiály nebyly vystavovány hodnotám pH nad 11, s výhodou nad 10, nebo pod 3 po nevhodně dlouhou dobu. Hodnota pH konečného produktu (kapalného) je zpravidla 7,0 až 9,0.
- 5 Při výrobě amidů polyhydroxymastných kyselin je zpravidla nutné alespoň částečně neutralizovat zásaditý katalyzátor, používaný pro vytvoření amidické vazby. Jakkoliv se pro tento účel může použít jakékoliv kyseliny, je pracovníkům v oboru zřejmé, že je jednoduché a vhodné používat kyseliny, jejíž aniont je jinak užitečný a žádoucí v hotovém čisticím prostředku. Například se pro účely neutralizace může používat kyseliny citronové a vzniklý citrátový iont
- 10 (přibližně 1 %) se ponechává v suspenzi s přibližně 40 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny a může se čerpat do dalšího výrobního stupně procesu výroby hotového čisticího prostředku. Podobně se může použít kyselinových forem chemikálií, jako například oxydisukcinátu, nitrilotriacetátu, ethylendiamintetraacetátu a systému tartrát/sukcinát.
- 15 Amidy polyhydroxymastných kyselin, odvozené od alkylů kokosových mastných kyselin (převážně 12 až 14 atomů uhlíku) jsou rozpustnější než jejich protějšky alkylů mastných kyselin loje (převážně 16 až 18 atomů uhlíku). Proto se materiály s 12 až 14 atomy uhlíku poněkud snadněji formulují v kapalných směsích a jsou rozpustnější v pracích lázních se studenou vodou. Avšak materiály se 16 až 18 atomy uhlíku jsou také dobré, zvláště za okolností, kdy se při praní používá teplé až horké vody. Proto mohou být materiály se 16 až 18 atomy uhlíku lepšími
- 20 detergenčními prostředky než jejich protějšky se 12 až 14 atomy uhlíku. Pracovník v oboru proto může vyvážit snadnost přípravy s užitkovými vlastnostmi volbou určitého polyhydroxyamidu mastné kyseliny pro daný čisticí prostředek.
- 25 Připomíná se také že se rozpustnost polyhydroxyamidů mastných kyselin může zvýšit v závislosti na nenasycenosti a/nebo větvení řetězce podílu mastné kyseliny. Materiály, jako polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozené od olejové kyseliny a od isostearové kyseliny, jsou mnohem rozpustnější než jejich n-alkylové protějšky.
- 30 Podobně rozpustnost polyhydroxyamidů mastných kyselin, připravených z disacharidů, trisacharidů atd. je zpravidla větší než rozpustnost jejich protějšků, odvozených od monosacharidu. Tato vyšší rozpustnost může zvláště napomáhat při formulaci kapalných prostředků. Kromě toho polyhydroxyamidy mastných kyselin, jejichž polyhydroxyskupiny jsou odvozeny od maltózy, se jeví jakožto obzvláště detergenční, při použití ve směsi s běžnými alkylbenzensulfonátovými
- 35 („LAS“) povrchově aktivními činidly. Jakkoliv není záměrem omezení na určitou teorii, zdá se, že směs LAS s polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozených od vyšších sacharidů, jako je například maltóza, vykazuje podstatné a neočekávatelné snížení mezifázového napětí ve vodném prostředí, čímž se podporuje čisticí působení. (Způsob přípravy polyhydroxyamidu mastné kyseliny, odvozeného od maltózy je dále popsán).
- 40 Polyhydroxyamidy mastných kyselin se mohou připravovat nejen z vyčištěných cukrů, ale také z hydrolyzovaných škrobů, například z kukuřičného škrobu, který obsahuje potřebné monosacharidy, disacharidy a podobně. To má zvláštní význam z ekonomického hlediska. Například takový „vysoko glukózový“ kukuřičný sirup, „vysoko maltózový“ kukuřičný sirup se mohou používat
- 45 snadno a ekonomicky. Zdrojem suroviny pro přípravu polyhydroxyamidů mastných kyselin může být také delignifikovaná hydrolyzovaná buničina.
- Jak shora uvedeno, polyhydroxyamidy mastných kyselin, odvozené od vyšších sacharidů, jako je například maltóza a laktóza, jsou mnohem rozpustnější než jejich protějšky. Kromě toho se zdá,
- 50 že rozpustnější polyhydroxyamidy mastných kyselin mohou napomáhat v různé míře solubilizaci jejich méně rozpustných protějšků. Pracovník v oboru může proto volit například jako surovinu místo kukuřičného sirupu s vysokým obsahem glukózy sirup, obsahující malé množství maltózy (například hmotnostně 1 nebo více procent). Získaná směs polyhydroxymastných kyselin má obecně výhodnější charakteristiky rozpustnosti v širokém oboru teplot a koncentrací než

polyhydroxyamid mastné kyseliny, odvozený od „čisté“ glukózy. Vedle ekonomických předností použití směsí cukrů ve srovnání s čistým cukrem vykazují polyhydroxyamidy mastných kyselin, připravené ze směsi cukrů, ještě výhody snadné manipulace při výrobě. V některých případech se však projevuje pokles odstraňování tuků (při mytí nádobí) při koncentraci maltamidu mastné kyseliny nad přibližně 25 % a určité ztráty pění při koncentraci nad přibližně 33 % (jde o procentový obsah od maltamidu odvozených polyhydroxyamidů mastných kyselin na rozdíl od polyhydroxyamidů mastných kyselin, odvozených od glukózy). Určité změny jsou možné v závislosti na délce řetězce podílu mastné kyseliny. Pracovník v oboru může volit takové směsi, které považuje za výhodné pro polyhydroxyamidy mastných kyselin, které mají poměr monosacharidů (například glukózy) k disacharidům a k vyšším sacharidům (například k maltóze) přibližně 4 : 1 až přibližně 99 : 1.

Příprava výhodných necyklizovaných polyhydroxyamidů mastných kyselin z esterů mastných kyselin a z N-alkylpolyolů se může provádět v alkoholických rozpouštědlech při teplotě přibližně 30 až přibližně 90 °C a s výhodou přibližně 50 až 60 °C. Nyní se zjistilo, že pro pracovníka v oboru může být vhodné například při přípravě kapalných detergentů pracovat v 1,2-propylenglykolovém rozpouštědle, jelikož se glykolové rozpouštědlo nemusí z reakčního produktu dokonale odstraňovat před použitím pro přípravu hotového čistícího produktu. Podobně je pro pracovníka v oboru vhodné připravovat pevný, zpravidla granulovaný čistící prostředek při teplotě 30 až 90 °C v rozpouštědlech, která obsahují ethoxylované alkoholy, například ethoxylované (EO 3–8) alkoholy s 2 až 14 atomy uhlíku, které jsou obchodním produktem NEODOL 23 EO6,5 (Shell). Jestliže se použije ethoxylátů, je výhodné, aby neobsahovaly podstatně větší množství neethoxylovaného alkoholu a především aby neobsahovaly podstatně větší množství monoethoxylovaného alkoholu (označení „T“).

Jakkoliv způsoby přípravy polyhydroxyamidů mastných kyselin jako takových nejsou předmětem tohoto vynálezu, připomínají se ještě další možnosti přípravy polyhydroxyamidů mastných kyselin a jsou dále popsány.

Zpravidla reakční sled v průmyslovém měřítku pro přípravu výhodně acyklických polyhydroxyamidů mastných kyselin zahrnuje následující stupně: Stupeň 1. – Příprava N-alkylpolyhydroxyaminového derivátu z žádaného cukru nebo z žádané směsi cukrů vytvořením aduktu N-alkylaminu a cukru, následovaná reakcí s vodíkem v přítomnosti katalyzátoru. Stupeň 2. – Reakce shora uvedeného polyhydroxyaminu s výhodou s esterem mastné kyseliny za vzniku amidické vazby. Jakkoliv jsou pro reakční sled stupně 2 vhodné nejrozličnější N-alkylpolyhydroxyaminy, jsou vhodné pro proces a z ekonomických důvodů jakožto surovina cukerné sirupy. Nejlepších výsledků při použití takových sirupů jakožto suroviny se dosahuje při volbě sirupů, které mají světlou barvu nebo jsou s výhodou bezbarvé („vodově bílé“).

Příprava N-alkylpolyhydroxyaminu z cukerného sirupu, získaného z rostlin.

1. Příprava aduktu

Podle standardního způsobu se nechává reagovat přibližně 420 g přibližně 55% glukózového roztoku (kukuřičný sirup – přibližně 231 g glukózy – přibližně 1,28 mol) o barvě Gardner menší než 1, s přibližně 119 g přibližně 50% vodného roztoku methylaminu (59,5 g methylaminu – 1,92 mol) Methylaminový (MMA) roztok se vyčistí dusíkem a ochladí se na teplotu přibližně 10 °C nebo na ještě nižší teplotu. Vlije se kukuřičný sirup a zavede se dusík při teplotě přibližně 10 až 20 °C. Kukuřičný sirup se do methylaminového roztoku přidává pomalu při shora uvedené reakční teplotě. Gardnerovo číslo barvy se měří v následujících časových intervalech, udávaných v minutách.

Tabulka I

Doba v minutách	10	30	60	120	180	240
Reakční teplota °C	Gardnerova barva (přibližně)					
0	1	1	1	1	1	1
20	1	1		1	1	1
30	1	1	2	2	4	5
50	4	6	10	–	–	–

Ze shora uvedených hodnot je zřejmé, že Gardnerova barva pro adukt je mnohem horší, když se teplota zvyšuje nad 30 °C a při přibližně 50 °C je doba, po kterou má adukt Gardnerovu barvu pod 7 pouze 30 minut. Pro delší reakci a/nebo dobu prodlevy má být teplota nižší než přibližně 20 °C. Gardnerova barva má být menší než přibližně 7 a s výhodou menší než přibližně 4 pro dosažení dobré barvy glukaminu.

Když se používá nižší teploty pro vytvoření aduktu, doba k dosažení rovnovážné koncentrace aduktu se zkrátí za použití vyššího poměru aminu k cukru. Za molového poměru 1,5 : 1 aminu k cukru se dosáhne rovnováhy v přibližně dvou hodinách při reakční teplotě přibližně 30 °C. Při molovém poměru 1,2 : 1 za stejných podmínek je doba alespoň přibližně tři hodiny. Pro dobrou barvu se volí kombinace poměru aminu k cukru, reakční teploty a reakční doby k dosažení v podstatě rovnovážné konverze, například vyšší než přibližně 90 %, s výhodou vyšší než přibližně 95 % a dokonce vyšší než přibližně 99 %, vztaženo na cukr a barvu aduktu, která je nižší než přibližně 7, s výhodou nižší než přibližně 4 a především přibližně nižší než 1.

Při shora uvedeném postupu je reakční teplota nižší než přibližně 20 °C a kukuřičný sirup s rozdílnou barvou podle Gardnera a barvou MMA aduktu (po dosažení v postate rovnováhy v alespoň dvou hodinách) se uvádí v tabulce II.

Tabulka II

	Gardnerova barva (přibližně)						
kukuřičný sirup	1	1	1	1+	0	0	0+
adukt	3	4/5	7/8	7/8	1	2	1

35 Jak je z tabulky zřejmé, výchozí cukr musí být téměř bezbarvý, aby vznikl přijatelný adukt. Jestliže má cukr Gardnerovo číslo přibližně 1, je adukt někdy přijatelný, někdy nepřijatelný. Jestliže je Gardnerovo číslo nad 1, je získaný adukt nepřijatelný. Čím je lepší počáteční barva cukru, tím je lepší barva aduktu.

40 II. Reakce s vodíkem

Adukt, získaný shora uvedeným postupem a s Gardnerovou barvou 1 nebo nižší, se hydrogenuje následujícím postupem:

45 Přibližně 539 g aduktu ve vodě a přibližně 23,1 g niklového katalyzátoru G49B (United Catalysts) se vnese do autoklávu a obsahu jeden litr a promyje se dvakrát vodíkem o přetlaku 1380 kPa při teplotě 20 °C. Tlak vodíku se zvýší na 9660 kPa a teplota se zvýší na 50 °C. Přetlak se zvýší na 11 040 kPa a teplota se udržuje na 50 až 55 °C po dobu tří hodin. V této chvíli je produkt hydrogenován z 95 %. Teplota se pak zvýší na přibližně 85 °C na dobu přibližně 30

50 minut a reakční směs se dekantuje a katalyzátor se odfiltruje. Z produktu se odstraní voda a methylamin odpařením, čímž se získá 95% N-methylglukamin ve formě bílého prášku.

Shora uvedený způsob se opakuje s přibližně 23,1 g Raneyova niklu jakožto katalyzátoru za následujících obměn. Katalyzátor se promyje třikrát a reaktor s katalyzátorem v reaktoru se

promyje dvakrát vodíkem za přetlaku 1380 kPa, načež se tlak vodíku v autoklávu upraví na 11 040 kPa na dobu dvou hodin, v průběhu hodiny se tlak uvolní a v reaktoru se znovu nastaví přetlak 11 040 kPa. Adukt se pak čerpá do reaktoru o přetlaku vodíku 1380 kPa a o teplotě 20 °C a reaktor se propláchne vodíkem o přetlaku 1380 kPa, což se opakuje.

5 Vzniklým produktem je v každém případě více než 95% N-methylglukamin, který obsahuje méně než 10 ppm niklu, vztaženo na glukamin, a který má barvu podle Gardnera nižší než 2.

10 Surový N-methylglukamin je barevně stálý při krátkodobém působení teploty až do přibližně 140 °C.

Je důležité získat dobrý adukt s nízkým obsahem cukru (méně než přibližně 5 %, s výhodou méně než přibližně 1 %) a s dobrou barvou (Gardnerovo číslo menší než přibližně 7, s výhodou menší než přibližně 4 a především menší než přibližně 1).

15 Podle jiného způsobu se adukt připravuje z přibližně 159 g přibližně 50% methylaminu ve vodě, která se promyje a stíní dusíkem při teplotě přibližně 10 až 20 °C. Přibližně 330 g přibližně 70% kukuřičného sirupu (téměř vodově bílého) se odplyní dusíkem při teplotě přibližně 50 °C a pomalu se přidá k methylaminovému roztoku při teplotě nižší než přibližně 20 °C. Roztok se
20 míchá po dobu přibližně 30 minut až se získá přibližně 95% adukt, kterým je velmi lehce žlutý roztok.

Přibližně 190 g tohoto aduktu ve vodě a přibližně 9 g niklového katalyzátoru GE9B (United Catalyst) se vnese do autoklávu o obsahu 200 ml a promyje se třikrát vodíkem při teplotě
25 přibližně 20 °C. Tlak vodíku se zvýší na přibližně 1380 kPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C. Tlak se zvýší na 1715 kPa a teplota se udržuje na přibližně 50 až 55 °C po dobu tří hodin. Teplota produktu, který je hydrogenován přibližně z 95 %, se zvýší na přibližně 85 °C po dobu přibližně 30 minut a produktem po odstranění vody a odpaření je přibližně 95% N-methylglukamin ve formě bílého prášku.

30 Je také důležité minimalizovat kontakt aduktu a katalyzátoru za tlaku vodíku menším než 6,9 Mpa k minimalizaci obsahu niklu v glukaminu. Obsah niklu v N-methylglukaminu při této reakci je přibližně 100 ppm ve srovnání s méně než 10 ppm při předchozí reakci.

35 Následující reakce s vodíkem se provádí pro přímé porovnání vlivu reakční teploty.

Použije se autoklávu o obsahu 200 ml při typickém způsobu, podobném jako shora uvedeno, pro přípravu aduktu a reakce s vodíkem se provádí při různé teplotě.

40 Adukt pro přípravu glukaminu se připravuje smícháním přibližně 420 g přibližně 55% glukózového roztoku (kukuřičný sirup) (231 g glukózy, 1,28 mol) (roztok se připraví za použití 99DE kukuřičného sirupu společnosti CarBill, roztok má číslo barvy podle Gardnera nižší než 1) a přibližně 119 g 50% methylaminu (59,5 g MMA, 1,92 mol) (společnosti Air Products).

45 Reakce se provádí následujícím způsobem:

- 1) Vnese se přibližně 119 g 50% methylaminového roztoku do dusíkem propláchnutého reaktoru, stíněného dusíkem a ochladí se na teplotu nižší než přibližně 10 °C,
- 50 2) odplyní se a/nebo se promyje 55% kukuřičný sirupový roztok při teplotě 10 až 20 °C dusíkem k odstranění kyslíku z roztoku,
- 3) pomalu se přidává roztok kukuřičného sirupu do methylaminového roztoku a teplota se udržuje nižší než přibližně 20 °C,

4) když se přidá veškerý roztok kukuřičného sirupu, míchá se po dobu jedné až dvou hodin.

Aduktu se používá pro reakci s vodíkem přímo, jak se vyrobí, nebo po jeho skladování při nízké teplotě k předcházení odbourání.

Reakce glukaminového adukčního produktu se provádí následujícím způsobem:

- 1) Vnese se přibližně 134 g, aduktu (Gardnerovo číslo barvy menší než 1) a přibližně 5,8 g niklového katalyzátoru G 49B do autoklávu o obsahu 200 ml,
- 2) reakční směs se propláchne vodíkem za tlaku přibližně 1380 kPa dvakrát při teplotě 20 až 30 °C,
- 3) tlak vodíku se zvýší na přibližně 2760 kPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C,
- 4) tlak se zvýší na přibližně 3,45 Mpa, reakce se nechává probíhat po dobu tří hodin, teplota se přitom udržuje přibližně 50 až 55 °C a odebere se vzorek 1,
- 5) teplota se zvýší přibližně na 85 °C na dobu přibližně 30 minut,
- 6) dekantuje se a odfiltruje se katalyzátor, odebere se vzorek 2.

Podmínky pro reakci za konstantní teploty jsou následující:

- 1) Vnese se přibližně 134 g aduktu a přibližně 5,8 g niklového katalyzátoru do autoklávu o obsahu 200 ml,
- 2) reakční směs se propláchne vodíkem za tlaku přibližně 1380 kPa dvakrát při nízké teplotě,
- 3) tlak vodíku se zvýší na přibližně 2760 kPa a teplota se zvýší na přibližně 50 °C,
- 4) tlak se zvýší na přibližně 3,45 Mpa, reakce se nechává probíhat po dobu tři a půl hodiny, teplota se přitom udržuje jak shora uvedeno,
- 5) dekantuje se a odfiltruje se katalyzátor. Vzorek 3 odpovídá přibližně teplotě 50 až 55 °C, vzorek 4 přibližně teplotě 75 °C a vzorek 5 přibližně teplotě 85 °C. (Reakční doba pro teplotu přibližně 85 °C je přibližně 45 minut).

Všechny procesy poskytují N-methylglukamin podobné čistoty (přibližně 94%) a podobného čísla Gardnerovy barvy. Avšak jediné dvoustupňové tepelné zpracování poskytuje dobrou stálost barvy a při reakci při teplotě 85 °C je jen nepatrné zabarvení bezprostředně po reakci.

Příklad 32

Amid mastných kyselin loje (ztužených) N-methylmaltaminu pro použití v čisticích prostředcích se připravuje následujícím způsobem:

Stupeň 1: Reakční složky: monohydrát maltózy (Aldrich, partie 01318KW), methylamin (hmotnostně 40% roztok ve vodě) (Aldrich, partie 03325TM), Raneyův nikl, 50% suspenze (UAD 52-73D), Aldrich, partie 12921LW).

Reakční složky se vnesou do skleněné vložky (250 g maltózy, 428 g methylaminového roztoku, 1200 g katalyzátorové suspenze – 50 g Raneyova niklu) a vložka se vloží do kolébaného autoklávu o obsahu 3 litrů, který se promyje dusíkem (o přetlaku 3,45 Mpa, třikrát) a vodíkem (o přetlaku 3,45 Mpa, dvakrát) a autokláv se kolébá v prostředí vodíku při teplotě 28 až 50 °C po dobu víkendů. Surová reakční směs se filtruje ve vakuu dvakrát přes filtr ze skleněných mikrovláken se silikagelovou vrstvou. Filtrát se zkoncentruje za získání viskózního materiálu. Konečné stopy vody se odstraní azeotropicky rozpuštěním materiálu v methanolu a pak odstraněním systému methanol/voda na rotační odparce. Konečné vysušení se provádí za vysokého vakua. Surový produkt se rozpustí v refluxovaném methanolu, zfiltruje se, ochladí se ke krystalizaci, zfiltruje se a filtrační koláč se vysuší ve vakuu při teplotě 35 °C. To je řez # 1. Filtrát se zkoncentruje až do začátku vytváření sraženiny a uloží se do lednice přes noc. Pevná látka se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. To je řez # 2. Filtrát se opět zkoncentruje na polovinu svého objemu a dojde ke krystalizaci. Vytvoří se velmi malé množství sraženiny. Přidá se malé množství ethanolu a roztok se nechá v mrazáku přes víkend. Pevný materiál se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. Spojené pevné podíly obsahují N-methylmaltamin, který se používá ve stupni 2.

Stupeň 2: Reakční složky: N-methylmaltamin (ze stupně 1), methylestery ztužených kyselin loje, methoxid sodný (25% roztok v methanolu), absolutní methanol (rozpuštědlo) molový poměr amin : ester 1 : 1, počáteční koncentrace katalyzátoru 10 % molových (vztaheno na hmotnost maltaminu) se zvyšuje na 20 % molových, hmotnostní koncentrace rozpuštědla 50 %.

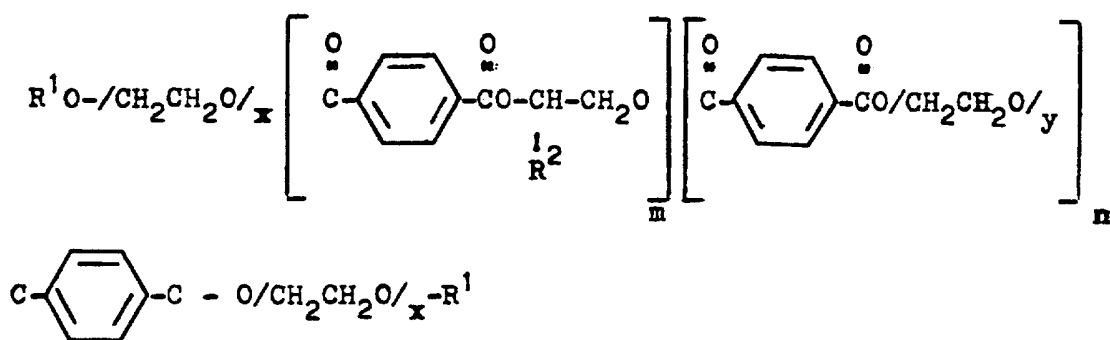
V utěsněné baňce se 20,36 g methylesteru kyselin loje zahřívá na teplotu bodu svého tání (ve vodní lázni) a vnese se do tříhrdlé baňky s kulatým dnem o objemu 250 ml za mechanického míchání. Baňka se zahřeje na teplotu přibližně 75 °C k předcházení ztuhnutí esteru. Odděleně se smíchá 25,0 g N-methylaminu se 45,36 g methanolu a získaná suspenze se přidá do esteru mastných kyselin loje za dobrého míchání. Přidá se 1,51 g 25% methoxidu sodného v methanolu. Po čtyřech hodinách se reakční směs nevyčeří, takže se přidá dalších 10 % molových katalyzátoru (na celkových 20 % molových) a reakce se nechává probíhat přes noc (přibližně při 68 °C), přičemž se po této době směs vyčeří. Reakční baňka se pak upraví pro destilaci. Teplota se zvýší na 110 °C. Destilace za tlaku okolí pokračuje po dobu 60 minut. Pak se započne s vysokovakuovou destilací, která se provádí 14 minut, přičemž se v této době stane produkt vysoce hustý. Produkt se ponechá v reakční baňce při teplotě 110 °C (vnější teplota) po dobu 60 minut. Produkt se vyjme z baňky a trituruje se v ethyletheru přes víkend. Ether se odstraní na rotační odparce a produkt se uloží v pídce přes noc a mele se na prášek. Jakýkoliv zbylý N-methylmaltamin se odstraní z produktu za použití silikagelu. Silikagelová suspenze ve 100% methanolu se vnese do nálevky a promyje se několikrát 100% methanolem. Koncentrovaný vzorek produktu (20 g ve 100 ml 100% methanolu) se vnese na silikagel a eluuje se několikrát za použití vakua a několikrát se promyje methanolem. Shromážděné eluační činidlo se odpaří k suchu (na rotační odparce). Jakýkoliv ester mastných kyselin loje se odstraní triturováním v ethylacetátu přes noc a zfiltruje se. Filtrační koláč se suší ve vakuu přes noc. Produktem je lojový alkyl N-methylmaltamid.

Při obměněném způsobu stupně 1 se shora uvedený reakční sled může provádět za použití obchodního kukuřičného sirupu, obsahujícího glukózu, nebo směsi glukózy a zpravidla 5 % nebo více maltózy. Získané polyhydroxyamidy mastné kyseliny a směsi se mohou použít v jakémkoliv detergentu.

Při opět jiném způsobu se stupeň 2 shora uvedené reakce může provádět v 1,2-propylenglykolu nebo v NEODOLu. Podle úvahy pracovníka se propylenglykol nebo NEODOL z reakčního produktu nemusí odstraňovat před jeho použitím při formulování čistícího prostředku. Opět podle uvážení pracovníka se může methoxidový katalyzátor neutralizovat kyselinou citronovou za vzniku citrátu sodného, který se od polyhydroxyamidu mastné kyseliny nemusí oddělovat.

V závislosti na přání pracovníka v oboru mohou čisticí prostředky podle vynálezu obsahovat více nebo méně různých činidel, snižujících pění. Pro čisticí prostředky k mytí nádobí je zpravidla žádoucí vysoké pění, takže se nepoužívá žádných přísad k omezování pění. Pro praní v pračkách, plněných shora, může být žádoucí určité omezování pění a pro praní v pračkách, plněných zepředu, může být výhodné značné omezování pění. Jsou známa nejrozličnější činidla k omezování pění a mohou se volit podle potřeby. Volba činidla pro omezování pění nebo směsi takových činidel pro každý určitý čisticí prostředek závisí nejen na obsahu a množství použitého polyhydroxyamidu mastné kyseliny, ale také na obsahu jiných složek čisticího prostředku. Zdá se, že pro použití s polyhydroxyamidy mastných kyselin jsou různé typy činidel omezujících pění na silikonové bázi mnohem účinnější (to znamená, že se jich může použít menší množství) než různých jiných typů činidel pro omezování pění. Obzvláště výhodná jsou silikonová činidla, omezující pění, obchodního označení AE, X2-3419, Q2-3302 a DC-544 (společnosti Dow Corning).

Pracovníci v oboru, připravující prací prostředky, obsahující přísady podporující uvolňování špíny, mohou volit z nejrozličnějších činidel (popsaných například v amerických patentových spisech číslo 3 962 152, 4 116 885, 4 238 531, 4 702 857, 4 721 580 a 4 877 896). Přídavná činidla, podporující uvolňování špíny, zahrnují neiontový oligomerní esterifikační produkt reakce směsi obsahující zdroj alkoxy skupin s 1 až 4 atomy uhlíku ukončených polyethoxyjedy (například vzorec $\text{CH}_3[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_{16}\text{OH}$), zdroj tereftaloylových jednotek (například dimethyltereftalát), zdroj poly(oxyethylen)oxyjedy (například polyethylenglykol 1500), zdroj oxyisopropylenoxyjedy (například 1,2-propylenglykol) a zdroj oxyethylenoxyjedy (například ethylenglykol), zvláště za molového poměru oxyethylenoxyjedy : oxyisopropylenoxyjedy alespoň přibližně 0,5 : 1. Taková neiontová činidla, ovlivňující uvolňování špíny, mají obecný vzorec



kde znamená R^1 nižší alkylovou skupinu (například s 1 až 4 atomy uhlíku), zvláště methylovou skupinu, x a y vždy celé číslo přibližně 6 až přibližně 100, m celé číslo přibližně 0,75 až přibližně 30, n celé číslo přibližně 0,25 až přibližně 20 a R^2 směs atomů vodíku a methylové skupiny za molového poměru oxyethylenoxy : oxyisopropylenoxy alespoň přibližně 0,5 : 1.

Jiným výhodným typem činidla, podporujícího uvolňování špíny, jsou aniontová činidla obecně popsaná v americkém patentovém spise číslo 4 877 896, avšak za podmínky, že jsou taková činidla v podstatě prostá monomerů typu HOROH , kde znamená R propylenovou nebo vyšší alkylovou skupinu. Jakožto činidla, podporující uvolňování špíny, podle amerického patentového spisu číslo 4 877 896, se příkladně uvádějí reakční produkt dimethyltereftalátu, ethylenglykolu, 1,2-propylenglykolu a 3-natriumsulfobenzoové kyseliny, přičemž přídavné činidlo, podporující uvolňování špíny, může obsahovat například reakční produkt dimethyltereftalátu, ethylenglykolu, 5-natriumsulfoftalátu a 3-natriumsulfobenzoové kyseliny. Takových činidel se s výhodou používá v granulovaných pracích prostředcích.

Pracovník v oboru může také určit, že je výhodné použití neperboritanových bělicích přísad, zvláště ve vysoce účinných („heavy-duty“) granulovaných pracích prostředcích. Obchodně jsou dostupné nejrůznější peroxybělicí přísady a může se jich používat, avšak běžné a ekonomické jsou peroxyuhličitanové. Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat pevné peroxyuhličitanové
 5 přísady, zpravidla ve formě sodné soli a ve hmotnostním množství 3 až 20 %, s výhodou 5 až 18 % a především 8 až 15 %.

Peroxyuhličitan sodný je přídatným činidlem a odpovídá vzorci $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a je obchodně dostupný ve formě krystalické pevné látky. Nejběžnější materiál zahrnuje malé množství
 10 sekvestrantů těžkých kovů jako ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA), 1-hydroxyethyliden-1,1-difosfonové kyseliny (HEDP) nebo aminofosfonátu, které se vnášejí v průběhu výroby. Podle vynálezu se peroxyuhličitan vnáší do čistícího prostředku bez další ochrany, s výhodou se však používá takového prostředku v povlečené formě. Jakkoliv se může použít nejrůznějších povlaků, nejekonomičtější je silikát sodný za poměru oxid křemičitý : oxid sodný
 15 1,6 : 1 až 2,8 : 1, s výhodou 2,0 : 1, používaný jakožto vodný roztok a vysušený za dosažení hmotnostně 2 až 10 %, zpravidla 3 až 5 % silikátové sušiny na hmotnost peroxyuhličitanu. Pro vytvoření povlaku se také může použít křemičitanu hořečnatého a chelatačního činidla, například shora uvedeného.

Velikost částic krystalického peroxyuhličitanu je 350 až 450 mikrometrů se střední velikostí přibližně 400 mikrometrů. Po případném povlečení mají krystaly velikost 400 až 600 mikrometrů.

Jakkoliv se těžké kovy, obsažené v uhličitanu sodném, použitém pro výrobu peroxyuhličitanu, mohou omezovat včleněním sekvestračních činidel do reakční směsi, musí se peroxyuhličitan
 25 vždy chránit před těžkými kovy, obsaženými jako nečistota v jiných složkách čistícího prostředku. Zjistilo se, že celkový obsah iontů železa, mědi a manganu má být menší než 20 ppm, aby se předešlo nepříjemnému nepříznivému vlivu na stálost peroxyuhličitanu.

30

Příklad 33

Tento příklad dokládá složení moderního kondenzovaného pracího prostředku ve formě granulí:

35	Složka	Hmotnostní množství (%)
	C_{14-15} alkylalkoholsulfonová kyselina	13,00
	C_{14-15} alkylpolyethoxy(2,25)sulfonová kyselina	5,60
	C_{12-13} alkylpolyethoxylát (6,5)	1,45
	N-methylglukamid C_{12-14} mastné kyseliny	2,50
40	hlinitokřemičitan sodný (jako Zeolit A, velikost části 2 až 5 mikrometrů)	25,20
	krystalický vrstvený silikátový builder ¹	23,30
	kyselina citronová	10,00
	uhličitan sodný k dosažení hodnoty pH 9,90	
45	polyakrylát sodný (molekulová hmotnost 2000 až 4500)	3,20
	diethylentriaminpentaoctová kyselina	0,45
	Savinase ²	0,70
	6-nanoylamino-6-oxo-peroxykaproová kyselina	7,40
	monohydrát peroxyborátu sodného	2,10
50	nonanyloxybenzensulfonová kyselina	5,00
	optická zjasňovací přísada	0,10

¹ vrstvené silikátové buildery jsou v oboru známy. Výhodné jsou vrstvené křemičitany sodné. Například vrstvené natriumsilikátové buildery jsou popisovány v americkém patentovém

spise číslo 4 664859 (H. P. Rieck, 12. května 1987). Vhodným je například vrstvený silikátový builder SKS-6 společnosti Hoechst

² produkt společnosti Novo Nordisk A/S, Copenhagen.

5

Vysoce výhodnými jsou granule tohoto typu, které obsahují hmotnostně přibližně 0,0001 % až přibližně 2 % účinného enzymu a alespoň hmotnostně přibližně 1 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny a především granule, jejichž aniontovým povrchově aktivním činidlem není alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní činidlo.

10

Příklad 34

Tento příklad objasňuje čisticí prostředek s perborátovou bělicí přísadou a s přísadou aktivátoru bělicí přísady podle vynálezu, který se připravuje mísením složek v mísicím bubnu.

15

V tomto příkladu se Zeolitem A míní hydratovaný krystalický Zeolit A, obsahující přibližně 20 % vody a mající střední velikost částic 1 až 10, s výhodou 3 až 5 mikrometrů. LAS znamená lineární natriumalkylbenzensulfonát se středně 12,3 atomy uhlíku v alkylovém podílu. AS znamená natriumalkylsulfát se 14 až 15 atomy uhlíku v alkylovém podílu. Neiontovými povrchově aktivními činidly se míní kokosový alkohol, kondenzovaný s přibližně 6,5 mol ethylenoxidu na mol alkoholu a sodehnaným neethoxylovaným a monoethoxylovaným alkoholem, označovanými také jako CnAE6,5T. DTPA označuje natriumdiethyltetraminopenta-

25

	Díly hmotnostní hotový prostředek 51,97	% granulí 100,0
Základní granule ¹		
AS	9,44	18,16
30 LAS	2,92	5,62
vlhkost	4,47	8,60
silikát sodný (poměr 1,6)	1,35	2,60
síran sodný	6,47	12,45
polyakrylát sodný	2,61	5,02
35 PEG 8000	1,18	2,27
neiontová povrchově aktivní činidla	0,46	0,89
uhličitan sodný	13,29	25,57
zjasňovač	0,20	0,38
aluminosilikát sodný	9,11	17,53
40 DTPA	0,27	0,52
parfém	0,20	0,38
NAPAA granule ²	6,09	100,0
NAPAA	2,86	46,96
LAS	0,30	4,93
45 síran a směs	2,93	48,11
NOBS granule ³	3,88	100,0
NOBS	3,15	81,19
LAS	0,12	3,09
PEG 8000	0,19	4,90
50 různé	0,42	10,82
Zeolitové granule ⁴	12,00	100,0
aluminosilikát sodný	7,39	61,58
PEG 8000	1,50	12,47
neiontová povrchově aktivní činidla	1,16	9,70

	vlhkost	1,66	13,83
	různé	0,29	2,42
	Příměs		
	natrium SKS-6 vrstvený silikát	15,84	
5	proteáza (0,078 mg/g účinnost)	0,52	
	monohydrát natriumperborátu	1,33	
	kyselina citronová	6,79	
	C ₁₂₋₁₄ N-methylglukamid	1,58	
	celek		100,00

10 ¹ Základní granule se připravují rozprašovacím sušením směsi uvedených složek

² Připraví se čerstvě připravený mokřý koláč vzorku NAPAA, který zpravidla obsahuje hmotnostně přibližně 60 % vody, přibližně 2 % dostupného kyslíku (AvO) peroxykyseliny (odpovídá přibližně 36 % NAPAA) a jako zbytek (přibližně 4 %) nezreagovaný materiál. Mokřým koláčem je surový reakční produkt NAPAA (monononylamid adipové kyseliny), kyseliny sírové a peroxidu vodíku, do kterého se následně přidá voda, provede se filtrace, promytí destilovanou vodou, fosfátovým pufrem a konečná filtrace za odsávání, čímž se získá mokřý koláč. Část mokrého koláče se suší na vzduchu při teplotě místnosti, čímž se získá suchý vzorek, který zpravidla obsahuje hmotnostně 5 % AvO (což odpovídá přibližně 90 % NAPAA) a přibližně 10 % nezreagovaného materiálu. Po vysušení má vzorek hodnotu pH přibližně 4,5.

NAPAA granule se připraví smíšením přibližně 51,7 dílů suchého NAPAA koláče (obsahujícího 10 % nezreagovaného materiálu), přibližně 11,1 dílů pasty lineárního alkylbenzensulfonátu (LAS) se středním počtem atomů uhlíku v alkylovém podílu 12,3 (45 % aktivní složky), přibližně 43,3 dílů síranu sodného a přibližně 30 dílů vody v mísiči CUISINART. Po vysušení se granule (které obsahují přibližně 47 % NAPAA) vedou sítem číslo 14 Tyler mesh a ponechají se všechny částice, neprošlé sítem číslo 65 Tyler mesh. Střední velikost částic amidu peroxykyseliny (aglomerát) je přibližně 5 až 40 mikrometrů a střední velikost částic je přibližně 10 až 20 mikrometrů podle analýzy velikosti částic Malvern.

³ NOBS (nonaoxyloxybenzensulfonát) granule se připravují způsobem podle amerického patentového spisu číslo 4 997596 (Bowling a kol., 5. března 1991).

35 ⁴ Zeolitové granule mají následující složení a připravují se míšením Zeolitu A s PEG 8000 a CnAE6,5T ve vysoce energetickém mísiči Eirich

		Hmotnostní díly	
		před sušením	po sušení
40	Zeolit A (včetně vázané vody)	70,00	76,99
	PEG 8000	10,80	12,49
	CnAE6,5T*	8,40	9,72
	volná voda	10,80	0,80

45 PEG 8000 je ve vodné formě obsahující hmotnostně 50 % vody a má teplotu přibližně 12,8 °C. CnAE6,5T je v kapalné formě a udržuje se na teplotě přibližně 32,2 °C. Obě kapaliny se spojí čerpáním přes 12 prvkový statický mixer. Získané pojivo má výstupní teplotu přibližně 23,9 °C a viskozitu přibližně 5000 mPa s. Hmotnostní poměr PEG 8000 a CnAE6,5T ve statickém mixeru je přibližně 72 : 28.

50 Vysoce energetický mixer Eirich 80 pracuje dávkovým způsobem. Nejdříve se do mísy mixeru naváže 34,1 kg práškovitého Zeolitu A. Mixer se nastartuje nejdříve rotací mísy proti směru pohybu hodinových ručiček za počtu otáček přibližně 75/min a pak se uvedou do pohybu rotorové lišty ve směru hodinových ručiček za počtu otáček 1800/min. Pojivo se pak čerpá ze

statického mixeru přímo do vysoce energetického mixeru Eirich RO8, který obsahuje Zeolit A. Rychlost zavedení pojiva je přibližně 2 minuty. Mixer je pak v činnosti po dobu další jedné minuty pro celkovou dobu zpracování dávky 3 minuty. Dávka se pak vyjme a vnese se do vlákninového bubnu.

5

Postup se opakuje tak dlouho, až se získá 225 kg mokrého produktu. Produkt se pak suší ve fluidizované vrstvě při teplotě 116 až 132 °C. Sušením se odstraní většina volné vody a získá se hotový produkt. Celková zavedená energie do mixeru je přibližně $1,31 \times 10^5$ J/kg při rychlosti zavádění $2,18 \times 10^2$ J/kg·s.

10

Příklad 35

Granulovaný prací prostředek, vhodný pro použití v poměrně vysokých koncentracích v automatických pračkách pro čelní plnění, používaných zvláště v Evropě, je vhodný pro široký obor teplot.

15

Složka	Hmotnostní množství (%)
SOKALAN CP5 (100% aktivní jako Na sůl) ¹	3,52
20 DEQUEST 2066 (100% aktivní jako kyselina) ²	0,45
TINOPAL DMS ³	0,28
síran hořečnatý	0,49
Zeolit A (bezvodý)	17,92
karboxymethylcelulóza (100% aktivní) ⁴	0,47
25 uhličitan sodný	9,44
kyselina citronová	3,50
silikát SKS-6	12,90
lojový alkylsulfát (100% aktivní, Na sůl)	2,82
C ₁₄₋₁₅ alkylsulfát (100% aktivní, Na sůl)	3,50
30 C ₁₂₋₁₅ alkyl(EO(3)sulfát	1,76
C ₁₆₋₁₈ N-methylglukamid	4,10
DOBANOL C ₁₂₋₁₅ EO(3)	3,54
LIPOLASE (100000 LU/g) ⁵	0,42
savinase (4,0 KNPU) ⁶	1,65
35 parfém	0,53
X2-3419	0,22
škrob	1,08
stearylalkohol	0,35
natriumperoxykarbonát (povlečený)	22,30
40 tetraacetylethylendiamin (TAED)	5,90
ftalocyanin zinečnatý	0,02
voda (ex zeolit)	do 100 %

¹ SOKALAN je natriumpolyakrylát/maleát společnosti Hoechst

45 ² pentaosfonomethyldiethylentriamin společnosti Monsanto

³ optické zjasňovače společnosti Ciba Geigy

⁴ produkt FINNFIS společnosti Metasaliton

⁵ LIPOLASE lipolytický enzym společnosti NOVO

⁶ Savinase proteázový enzym společnosti NOVO

50 ⁷ X2-3419 je silikonový prostředek proti pění společnosti Dow Corning

Způsob přípravy granulí zahrnuje například různé sušení ve věži, agomeraci, přimíšení za sucha. Procenta jsou míněna hmotnostně.

A. Drceno a sušeno rozprašováním

Za použití obvyklých způsobů se drtí a suší rozprašováním:

5	SOKALAN CP5	3,52 %
	DEQUEST 2066	0,45 %
	TINOPAL DMS	0,28 %
	síran hořečnatý	0,42 %
	Zeolit A v bezvodé formě	7,10 %
10	karboxymethylcelulóza	0,47 %

B. Aglomeráty povrchově aktivních činidel

B1. Aglomerace past sodné soli lojového alkylsulfátu a sodné soli $C_{12-15}EO(3)$ sulfátu

- 15 50% aktivní pasta lojového alkylsulfátu a 70% pasta sodné soli $C_{12-15}EO(3)$ sulfátu se aglomerují se zeolitem A a uhličitánem sodným podle formulace (přísada do čistícího prostředku po vysušení aglomerátu)

20	lojový alkylsulfát	2,82 %
	$C_{12-15}EO(3)$ sulfát	1,18 %
	Zeolit A	5,30 %
	uhličitán sodný	4,50 %

- 25 B2. Aglomerát alkylsulfátu s 14 až 15 atomy uhlíku, alkylethoxysulfátu s 12 až 15 atomy uhlíku, Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ a N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku

- 30 Glukosamidový neiontový materiál s 16 až 18 atomy uhlíku se syntetizuje s Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ obsaženým v průběhu reakce methylesteru a N-methylglukaminu, $C_{12-15}EO(3)$ působí jako činidlo snižující teplotu tání, což umožňuje provádět reakci bez vytváření nežádoucích cyklických glukosamidů.

- 35 Připraví se povrchově aktivní směs 20% Dobanol $C_{12-15}EO(3)$ a 80% N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku a koaglomeruje se s 10 % uhličitánu sodného.

- 40 Uvedené částice se pak koaglomerují s vysoce aktivní pastou (70%) sodné soli alkylsulfátu se 14 až 15 atomy uhlíku, s Dobanol $C_{12-15}EO(3)$, se Zeolitem A a s extra uhličitánem sodným. Získané částice vykazují dobrou rozpustnost ve studené vodě N-methylglukosamidu s 16 až 18 atomy uhlíku.

Směs těchto částic (přidávaná do prostředku po vysušení aglomerátu) má toto složení:

45	C_{16-18} N-methylglukosamid	4,10 %
	Dobanol $C_{12-16}EO(3)$	0,94 %
	uhličitán sodný	4,94 %
	Zeolit A	5,30 %
	Na C_{14-15} alkylsulfát	3,50 %
	Na $C_{12-15}EO(3)$ sulfát	0,59 %

C. Suché přísady

Přidávají se následující složky

	peroxyuhličitan	22,30 %
	TAED (tetraacetylenylendiamin)	5,90 %
5	silikát SKS 6 společnosti Hoechst	12,90 %
	kyselina citronová	3,50 %
	Lipoláza	0,42 %
		100 000 LU/g
	SAVINASE 4,0 KNPU	1,65 %
10	ftalocyanin zinečnatý (bělidlo)	0,02 %

D. Nástřik

DOBANOL C₁₂₋₁₅EO(3)

2,60 %

parfém

0,53 %

15

E. Činidlo potlačující pění

20 Silikonové činidlo potlačující pění X2-3419 (95 až 97% vysokomolekulární lineární silikon, 3 až 5% hydrofobní oxid křemičitý, Dow Corning) se koaglomeruje se Zeolitem A (velikost částic 2 až 5 mikrometrů), se škrobem a stearylalkoholovým pojídlem.

Tyto částice mají následující složení:

	Zeolit A	0,22 %
25	škrob	1,08 %
	X2-3419	0,22 %
	sterylalkohol	0,35 %

30 Připravený čisticí prostředek má vynikající rozpustnost, vyšší výkonnost a vynikající omezení pění při použití v evropských automatických pračkách, například při použití 85 g pracího prostředku pro pračku AEG při cyklech praní při teplotě 30 °C, 40 °C, 60 °C a 90 °C.

Příklad 37

35

Ve všech předešlých příkladech se glukamid mastné kyseliny jakožto povrchově aktivní činidlo může nahradit ekvivalentním množstvím maltamidového povrchově aktivního činidla nebo směsi povrchově aktivního glukamid/maltamidového činidla, odvozeného od přírodních zdrojů cukru. V čisticích prostředcích podle vynálezu se jeví použití ethanolamidů jako pomoc k udržení 40 stálosti za chladu hotových čisticích prostředků. Kromě toho použití sulfobetainových (aka „sultaine“) povrchově aktivních činidel vykazuje zvýšené pění.

Pro čisticí prostředky, kdy je žádáno vysoké pění (například v případě prostředků na mytí 45 nádobí) je výhodné, aby neobsahovaly žádná činidla potlačující pění. Jelikož mastné kyseliny, obsahující 14 a více atomů uhlíku, mohou působit jako činidla potlačující pění, je výhodné, aby prostředky pro mytí nádobí obsahovaly méně než hmotnostně přibližně 5 %, s výhodou méně než přibližně 2 % mastných kyselin se 14 a více atomy uhlíku a především aby neobsahovaly žádné mastné kyseliny se 14 nebo více atomy uhlíku. Proto se pracovníci v oboru v případě 50 čisticích vysoce pěnicích prostředků vyvarovávají zavádění množství takových mastných kyselin, potlačujících pění, k do vysoce pěnicích čisticích prostředků, obsahujících polyhydroxyamidy mastných kyselin a/nebo se vyvarovávají vytváření mastných kyselin se 14 a více atomy uhlíku při skladování hotových čisticích prostředků podle vynálezu. Jednoduchým způsobem je použití esterových reakčních činidel se 12 atomy uhlíku pro přípravu polyhydroxyamidů mastných

kyselin. Naštěstí použití aminoxidových nebo sulfobetainových povrchově aktivních činidel může předcházet negativním vlivům na pěnění, způsobeným mastnými kyselinami.

5 Pracovník v oboru, mající záměr přidávat aniontová opticky zjasňující činidla do kapalných čisticích prostředků, obsahujících poměrně vysoké koncentrace (například 10 % a větší) aniontových nebo polyaniontových substituentů, jako jsou polykarboxylátové buildery, může považovat za příznivé připravit předsměs optického zjasňovacího činidla s vodou a s polyhydroxyamidem mastné kyseliny a pak tuto předsměs vnášet do hotového čisticího prostředku.

10 V případě čisticích prostředků, obsahujících zeolitové buildery, se může použít polyglutamové kyseliny nebo polyasparagové kyseliny, jakožto dispergačních činidel.

15 Jakožto příklady činidel, potlačujících pěnění, se uvádějí AE kapalina nebo vločky a prostředek DC-544 (společnosti Dow Corning).

20 Pracovníkům v oboru je jasné, že příprava polyhydroxyamidů mastných kyselin za použití disacharidů a vyšších sacharidů, jako maltózy, vede k vytvoření polyhydroxyamidů mastných kyselin, kde lineární substituent Z je chráněn polyhydroxykruhovou strukturou. Takové materiály jsou plně zahrnuty v rozsahu vynálezu a z rozsahu vynálezu tudíž nevybočují.

Průmyslová využitelnost

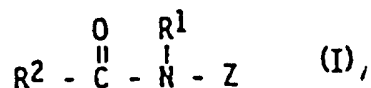
25 Kapalným nebo pevným čisticím prostředkem s omezeným pěněním, obsahujícím polyhydroxyamid mastné kyseliny a alkylsulfát v daném poměru je vhodný pro praní prádla a bez omezení pěnění pro mytí nádobí.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Alkylsulfátový prací prostředek, kapalným nebo pevným s omezeným pěněním, vhodný pro praní textilií v automatických pračkách, obsahující polyhydroxyamid mastné kyseliny, alkylsulfátové povrchově aktivní činidlo, činidlo potlačující pěnění a detergentní builder, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje hmotnostně, vztaženo na prostředek jako celek,

40 a) 3 až 50 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I



kde znamená

45

R^1 atom vodíku, uhlovodíkovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, 2-hydroxyethylovou skupinu, 2-hydroxypropylovou skupinu nebo směs těchto skupin,

R^2 uhlovodíkovou skupinu s 5 až 31 atomy uhlíku,

50

- Z polyhydroxyuhlovodíkovou skupinu s lineárním uhlovodíkovým řetězcem s 5 až 7 atomy uhlíku a s alespoň třemi hydroxylovými skupinami, vázanými přímo na řetězec, nebo její alkoxylovaný derivát,
- 5 b) 3 až 50 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla, voleného ze souboru, zahrnujícího povrchově aktivní činidlo alkylbenzensulfonátové, alkylestersulfonátové, alkylethoxylátové, alkylpolyglykosidové, parafínsulfonátové a alkylfenolalkoxylátové a jejich směsi,
- 10 c) 0,01 až 5 % činidla potlačujícího pění ze souboru, zahrnujícího činidlo silikonové, uhlovodíkové s 12 až 70 atomy uhlíku a monostearylfosfátové a jejich směsi,
- d) 5 až 50 % detergentního builderu,

za hmotnostního poměru složky (a) : (b) 1 : 6 až 6 : 1.

15

2. Alkylsulfátový prací prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje hmotnostně alespoň 0,5 % monokarboxylátové mastné kyseliny s 10 až 24 atomy uhlíku nebo její soli jakožto činidla, potlačujícího pění.

20

3. Alkylsulfátový prací prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje polyhydroxyamid mastné kyseliny obecného vzorce I, kde znamená R^1 methylovou skupinu, R^2 alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 11 až 17 atomy uhlíku, Z skupinu vzorce $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$ nebo $-\text{CH}_2(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$, kde znamená n celé číslo 3 až 5 a R' atom vodíku nebo zbytek glukózy nebo galaktózy.

25

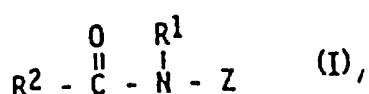
30 4. Alkylsulfátový prací prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje polyhydroxyamid mastné kyseliny obecného vzorce I, kde znamená Z skupinu odvozenou od maltózy.

35 5. Alkylsulfátový prací prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje polyhydroxyamid mastné kyseliny obecného vzorce I, kde znamená Z skupinu odvozenou od směsi sacharidů, zahrnující glukózu, fruktózu, maltózu, laktózu, galaktózu, mannózu a xylózu, přičemž tato směs obsahuje hmotnostně alespoň 1 % maltózy a laktózy.

40

6. Alkylsulfátový prací prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje hmotnostně 5 až 50 % detergentního builderu.

45 7. Alkylsulfátový prací prostředek podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje hmotnostně, vztaženo na prostředek jako celek, jako složku a) 3 až 50 % polyhydroxyamidu mastné kyseliny obecného vzorce I



50

kde znamená

R¹ methylovou skupinu,

R² alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 9 až 17 atomy uhlíku,

- 5 Z glycitylovou skupinu, odvozenou od redukčního cukru, s výhodou skupinu N-methylgluk-
amidovou s 11 až 17 atomy uhlíku, N-methylmaltamidovou s 11 až 17 atomy uhlíku, nebo
od směsi glukamidu a maltamidu nebo jejich alkoxylovaného derivátu, a

- 10 jako složku b) 3 až 50 % alkylsulfátového povrchově aktivního činidla se 14 až 18 atomy uhlíku
v alkylovém podílu,

za hmotnostního poměru složky (a) : (b) 1,25 : 1 až 1 : 6.

15

Konec dokumentu
